

DISSERTATION ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES DER FAKULTÄT FÜR CHEMIE
UND PHARMAZIE DER LUDWIG-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT MÜNCHEN

**Synthese, Analytik und Anwendung von
Haftvermittlersystemen für ADN-basierte
Raketenfesttreibstoffe**

MARCEL HOLLER

aus

Forchheim, Deutschland

2020

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 7 der Promotionsordnung vom 28. November 2011 von Herrn Professor Dr. Thomas M. Klapötke betreut.

Eidesstattliche Versicherung

Diese Dissertation wurde eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

Markt Schwaben, den 28.05.2020

.....

Marcel Holler

Dissertation eingereicht am 17.06.2020

1. Gutachter: Professor Dr. Thomas M. Klapötke

2. Gutachter: Professor Dr. Konstantin Karaghiosoff

Mündliche Prüfung am 16.07.2020

Teile der originalen Arbeit wurden vor der Veröffentlichung geschwärzt oder entfernt,
um Proliferation zu vermeiden sowie nationale und internationale rechtliche
Vorschriften nicht zu verletzen.

Danksagung

Mein Dank gilt zuallererst Herrn **Prof. Dr. Thomas M. Klapötke** für die Betreuung der vorliegenden Arbeit – seine stets hilfsbereite, freundliche Art sowie die großzügige Freiheit in der Bearbeitung des gestellten Themas sind nicht selbstverständlich und haben mir die Fertigstellung der Dissertation neben meiner eigentlichen beruflichen Tätigkeit sehr erleichtert. Danke auch an **Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff** für seine immer freundliche Art, die viele Hilfe in Wort und Tat und nicht zuletzt die Arbeit als Zweitgutachter.

Insbesondere bedanken möchte ich mich bei meinem Unternehmen, der Firma Bayern-Chemie, die es mir ermöglicht hat so viel Zeit und auch finanzielle Mittel für die eigenständige Forschung und Fertigstellung der Doktorarbeit zu investieren. Speziell meinen Vorgesetzten **Dr. Guido Kurth**, **Dr. Susanne Risse** und **Dr. Peter Jacob** für das in mich gesetzte Vertrauen, großzügige Unterstützung in jeglicher Hinsicht sowie unzählige lehrreiche fachliche Diskussionen und viele aufmunternde Worte. Speziell Dr. Jacob möchte ich meinen Dank dafür aussprechen, dass er es mir ermöglicht hat mein Potential so zu entfalten und meine Leidenschaft zum Beruf zu machen.

Vielen Dank an die Laboranten und Techniker aus der analytischen Abteilung der Bayern-Chemie, insbesondere **Robert Terzenbach** und **Bettina Braun**, für die unkomplizierte und herzliche Zusammenarbeit bei vielen Messungen und Untersuchungen meiner (nicht immer gut duftenden) Proben neben der oft stressigen Serienfertigung. **Andrea Manetstätter** und **German Wagner** möchte ich für die jahrelange gute Zusammenarbeit in der Anfertigung vieler Kleinansätze und wertvolle Gespräche danken.

Herzlichen Dank an meine vorherige Wirkungsstätte, das Fraunhofer ICT in Karlsruhe. Speziell **Dr. Thomas Keicher** möchte ich meine tiefe Dankbarkeit dafür zeigen, dass er in jungen Jahren meine Begeisterung und mein Potential erkannt und sehr gefördert hat – dank ihm habe ich in meiner Zeit am ICT enorm viel über energetische Materialien lernen und den Grundstein meiner Karriere legen können. Danke auch an **Wenka Schweickert** für die Durchführung einer aufwendigen Messkampagne mit konfokaler Ramanspektroskopie und insbesondere ihre immer hilfsbereite, freundliche und zuvorkommende Art. Danke auch an das Team um **Stefan Sims** und **Sebastian Fischer** für die Herstellung diverser Proben am Laborkneter und die jahrelange gute Zusammenarbeit.

Vielen Dank an den **Arbeitskreis Klapötke** für die nette Aufnahme, gute Zusammenarbeit und zahllose lustige Freitagabende und Feiern. Danke an meinen Laborkollegen und guten Freund **Johann Glück** für unzählige Fachgespräche rund um's Kochen, gemeinsame Outdoor-Aktivitäten, Scooter-Momente, das Korrekturlesen der Arbeit und nicht zuletzt Gesprächsinitiativen mit pferdebegeisterten Kolleginnen. Meinem Benchnachbarn **Ivan Gospodinov** vielen Dank für fachliche Unterstützung, unzählige lustige gemeinsame Stunden, die Begleitung durch alle Höhen und Tiefen des fachlichen und persönlichen Lebens und die viele Arbeit beim Korrekturlesen. Danke auch an meine Mitstreiter **Cornelia Unger, Teresa Küblböck, Dr. Marc Bölter** und **Anne Friedrich**, die nicht nur tolle Kollegen waren, sondern richtig gute Freunde geworden sind. Ob im Uni-Alltag oder bei zahllosen Aktivitäten wie Bergtouren, Kochen oder Wochenenden in Prag: Dank euch vergingen die 4 ½ Jahre Doktorarbeit wie im Flug. Meinen Eltern **Gaby und Gerhard Holler** möchte ich von tiefem Herzen danken, dass sie mir all das ermöglicht haben was ich bisher erreicht habe. Ohne eure immerwährende Zuneigung, aufmunternde Worte und insbesondere die Unterstützung und das Bestärken darin meinen eigenen Weg zu gehen, hätte ich all das nie geschafft.

Last but definitely not least möchte ich der Liebe meines Lebens **Laura Dajka** für die unglaublich schöne gemeinsame Zeit und die großartige Unterstützung während meiner Doktorarbeit danken. Ich weiß nicht, was ich ohne deine Liebe, die vielen aufmunternden und motivierenden Worte und vor allem das „Rücken freihalten“ während der stressigen Zeit des Zusammenschreibens inklusive Corona-Lockdown getan hätte.

Alle sagten: „Das geht nicht!“
Dann kam einer, der wusste das nicht, und hat's einfach gemacht.

Inhaltverzeichnis

1	Zusammenfassung	1
2	Einleitung	7
2.1	Grundlagen der Raketenantriebe	8
2.2	Chemische Raketenantriebe	9
2.2.1	Theoretische Grundlagen.....	9
2.2.2	Flüssigsysteme.....	13
2.2.3	Hybridsysteme.....	15
2.2.4	Staustrahlantriebe.....	15
2.3	Feststoff-Raketenantriebe.....	16
2.3.1	Typischer Aufbau	16
2.3.2	Doppelbasige Treibstoffe.....	17
2.3.3	Composit-Treibstoffe	18
2.3.3.1	Bindernetzwerk.....	18
2.3.3.2	Oxidationsmittel.....	20
2.3.3.3	Mechanische Eigenschaften von Composit-Treibstoffen	23
2.3.3.4	Das Konzept der Haftvermittler (Bonding Agents).....	25
2.4	Ammoniumdinitramid.....	29
2.4.1	Grundlegende Eigenschaften	29
2.4.2	Synthese von ADN.....	31
2.4.3	Herausforderungen beim Einsatz von ADN in Raketentreibstoffen	33
2.4.3.1	Partikelform.....	33
2.4.3.2	Verträglichkeit mit anderen Materialien	34
2.4.3.3	Ballistische Eigenschaften.....	34
2.4.3.4	Mechanische Eigenschaften	35
2.5	Problemstellung	35
2.6	Herangehensweise.....	38
2.7	Literaturverzeichnis	39
3	Monomere Haftvermittler	42
3.1	Untersuchung von kommerziell erhältlichen Substanzen.....	43

3.1.1	Basisformulierung.....	43
3.1.2	Acylaziridin-Derivate.....	44
3.1.3	Tetraethylenpentamin-basierte Derivate.....	48
3.1.4	<i>N,N</i> -bis(2-Hydroxyethyl)glycolamid – HX-880	50
3.1.5	Dantocol DHE.....	51
3.2	Zugversuche mit kommerziellen Haftvermittlern.....	53
3.3	Synthese neuer Haftvermittler.....	56
3.3.1	Hydantoin-basiert.....	56
3.3.1.1	Hydroxyethyl-5,5-Dimethylhydantoin	56
3.3.1.2	Mono- und Dimethyloxiran-substituierte Derivate.....	57
3.3.2	Guanylharnstoff-Derivate	59
3.3.2.1	N-Octylguanylharnstoff (9)	61
3.3.2.2	Hydroxyethylguanylharnstoff (11).....	63
3.3.2.3	Weitere Verbindungen.....	65
3.4	Anwendung von neuen Haftvermittlern.....	65
3.4.1	Treibstoffherstellung.....	65
3.5	Experimenteller Teil.....	69
3.6	Literaturverzeichnis	72
4	Polymere Haftvermittler	73
4.1	Einleitung.....	74
4.2	Untersuchung des „NPBA“-Konzepts.....	75
4.3	Guanylharnstoffpolymere	77
4.4	Experimenteller Teil.....	81
4.5	Literaturverzeichnis	83
5	Anwendung von polymeren Haftvermittlercoatings	84
5.1	Coating von ADN-Partikeln.....	85
5.1.1	Prozessbeschreibung.....	85
5.1.2	Korngrößenverteilung	86
5.1.3	Mikroskopische Untersuchung der beschichteten Partikel.....	87
5.1.4	Beschichtungsanalyse mit konfokaler Raman-Spektroskopie.....	90
5.1.5	Thermisches Verhalten und Sensitivität beschichteter ADN-Partikel.....	95

5.2	Anwendung im Treibstoffsystem	98
5.2.1	Handversuche	98
5.2.2	Maschinelle Herstellung.....	101
5.2.2.1	Mechanische Eigenschaften	105
5.2.2.2	Thermisches Verhalten und mechanische Sensitivität.....	113
5.2.2.3	Ballistische Eigenschaften.....	114
5.3	Experimenteller Teil.....	117
5.4	Literaturverzeichnis	118
6	Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von ADN.....	119
6.1	Grundlagen	120
6.1.1	Oberflächenspannung, Kontaktwinkel und freie Oberflächenenergie	120
6.1.2	Berechnungsmodelle.....	121
6.2	Tropfenkonturanalyse an ADN-Presslingen.....	123
6.2.1	Methode	123
6.2.2	Ergebnisse und Diskussion.....	124
6.3	Washburn-Messungen am ADN-Pulverbett.....	127
6.3.1	Methode	127
6.3.2	Auswahl und Charakterisierung geeigneter Testflüssigkeiten.....	129
6.3.3	Untersuchung von kristallinem und geprilltem ADN	131
6.3.4	Untersuchung von gecoateten ADN-Prills	137
6.4	Bestimmung der Oberflächenspannung typischer Binderpolymere	141
6.4.1	Vor Aushärtung	141
6.4.2	Nach Aushärtung.....	142
6.5	Adhäsionsarbeit und Benetzungsenthalpie.....	144
6.6	Literaturverzeichnis	147
7	Materialien und Methoden	149
8	Anhang	152
8.1	Herstellverfahren für typische Composit-Treibstoffe	153
8.2	Diverse Spektren.....	154
8.2.1	¹ H-NMR-Spektren der Verbindungen 8 und 9	154

8.2.2	^{13}C -NMR-Spektrum aus der Synthese von 11	155
8.2.3	NMR-Spektren des Allylguanylharnstoffs 15	155
8.2.4	^{13}C -NMR Spektren der Synthese von 12 und 13.....	156
8.3	Korngrößenverteilung beschichteter ADN-Prills.....	157
8.4	Geometrie der Zugversuchskörper	158
8.4.1	JANNAF	158
8.4.2	Mini-Dog	158
8.5	Eigenschaften der verwendeten Testflüssigkeiten zur Oberflächenanalytik.....	159
8.6	Abbildungsverzeichnis.....	160
8.7	Tabellenverzeichnis	163
8.8	Abkürzungen und Symbole.....	164

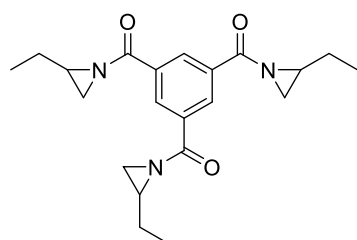
1 Zusammenfassung

In der wissenschaftlichen und kommerziellen Forschung und Entwicklung von Raketenfesttreibstoffen wird in den letzten Jahren vermehrt daran gearbeitet, einsatztaugliche Composit-Formulierungen auf Basis des neuartigen Oxidationsmittels Ammoniumdinitramid (ADN) zu entwickeln. Eine wesentliche Hürde dabei sind die mechanischen Eigenschaften, da bereits bei geringen Zugbelastungen eine Ablösung der Polymermatrix von den kristallinen ADN-Partikeln erfolgt und das Gesamtsystem irreparabel geschädigt wird. Ziel der vorliegenden Arbeit war es ein tragfähiges Konzept für entsprechende Haftvermittler zu entwickeln, die eine intensive Wechselwirkung zur ADN-Oberfläche wie auch zum eingesetzten Polymersystem aufweisen. Dadurch soll die Anhaftung des Binders an die kristallinen Füllstoffe erhöht werden, was letztlich die mechanischen Eigenschaften im Temperaturbereich von -40 °C bis 60 °C verbessert. Dadurch soll ein technisch ausgereifter Treibstoff möglich gemacht werden, der im Gegensatz zum Stand der Technik die großen mechanischen Belastungen im typischen Einsatzfall aushält.

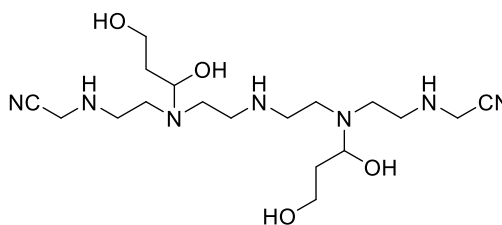
In **Kapitel 3** wurden diverse **monomere Haftvermittler** im Detail untersucht. Eine umfangreiche Versuchsreihe mit kommerziell erhältlichen Haftvermittlern aus dem Bereich der Treibstoffherstellung ergab, dass je nach chemischer Grundstruktur verschiedene Probleme im Zusammenspiel mit ADN auftreten: Acylaziridinderivate wie bspw. **HX-868** (Struktur siehe Abbildung 1) sind mit ADN nicht kompatibel, es tritt eine massive Unverträglichkeit unter Zersetzung des Oxidationsmittels auf. Eines der am Häufigsten verwendeten Haftvermittlermoleküle, das Tetraethylenpentaminderivat **Tepanol**, veränderte die Oberflächeneigenschaften der eingesetzten ADN-Prills so massiv, dass die Partikel nicht mehr vom flüssigen Binderpolymer benetzt werden konnten. Die resultierende Treibstoffmischung ist dann nicht mehr misch- oder gießbar, ein Einsatz als Festtreibstoff wird damit unmöglich. Ebenfalls kommerziell genutzte Hydantoinderivate (**Dantocol DHE**) sowie Glycolamide (**HX-880**) waren im Gegensatz zu den zuvor genannten Molekülen mit ADN kompatibel, zeigten jedoch keine signifikante Wirkung im fertigen Treibstoff. Auch neu synthetisierte Hydantoine brachten keine Verbesserung. Ursache hierfür ist möglicherweise, dass die polaren

1 Zusammenfassung

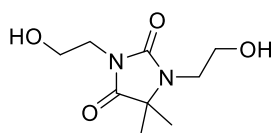
Moleküle zu gut in der polaren Bindermatrix solvatisiert werden und ein zu geringes Bestreben haben, sich an die Oberfläche der ADN-Partikel anzulagern.



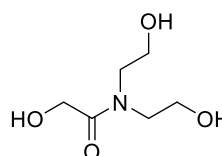
HX-868 (2)



Tepanol (HX-878)



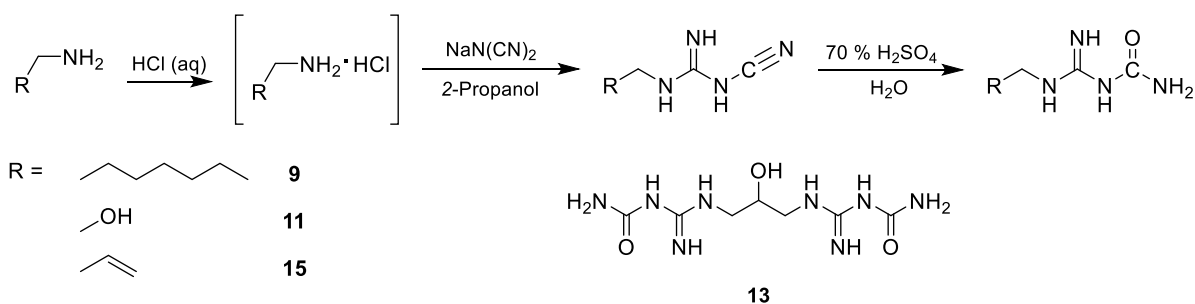
Dantocol DHE



HX-880

Abbildung 1: Untersuchte, kommerzielle Haftvermittler

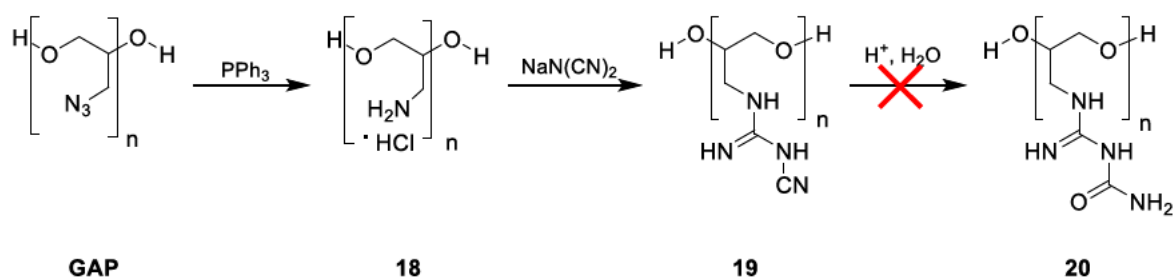
In einem zweiten Schritt wurden daher diverse Guanylharnstoffderivate (**9**, **11**, **15**) synthetisiert und charakterisiert, deren besondere Struktur eine intensive Wechselwirkung mit ADN und daher verbesserte Haftungswirkung erzielen sollte. Der Syntheseprozess konnte dabei im Vergleich zu literaturbekannten Synthesen ähnlicher Moleküle durch Lösemittelwechsel in seiner Reinheit und Ausbeute verbessert werden.



In Abhängigkeit vom Rest R des Moleküls traten jedoch vermehrt Nebenreaktionen auf, für eine Treibstoffherstellung zeigten einige Moleküle zu wenig Löslichkeit. Die Anwendung im Treibstoff konnte keine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erzielen.

Daraufhin wurde die Strategie in **Kapitel 4** von monomeren hin zu **polymeren Haftvermittlersystemen** verändert. Die Polymerisation von Allylguanlylharnstoff (**15**)

war durch die mangelnde Reaktivität der Doppelbindung nicht in nennenswerter Ausbeute zu erreichen. Ausgehend von Glycidylazidpolymer (GAP) wurde daraufhin versucht, einen Polyguanylharnstoff mit Polyether-Grundgerüst (**20**) zu synthetisieren. Das Polycyanoguanidin **19** konnte in guter Qualität erhalten werden, eine weitere Verarbeitung zur Zielverbindung **20** war jedoch aufgrund der absoluten Unlöslichkeit in allen zur Verfügung stehenden Lösemitteln nicht möglich.



Der nächste Lösungsansatz für die gestellte Aufgabe bestand nun darin, Monomere herzustellen die zum einen gut polymerisierbar sind, zum anderen durch ihre Struktur eine intensive Wechselwirkung zu ADN ermöglichen. Als aussichtsreiche Kandidaten wurden dabei die Derivate **A1**, **A2** und **A3** synthetisiert und charakterisiert, in deren Synthese durch ein optimiertes Aufreinigungsverfahren die Ausbeute von 90 % auf 98 % bei gleichbleibender Reinheit gesteigert werden konnte.

Aus den so erhaltenen Monomeren wurde gemeinsam mit den Monomeren B, C und D eine Reihe an Copolymeren verschiedener Zusammensetzung in radikalischer Polymerisation hergestellt und deren spektroskopische Eigenschaften charakterisiert. Die Auswirkung von verschiedenen Lösemitteln sowie von Kettenübertragungsreagenzien auf die resultierende Molmassenverteilung der Polymere wurde untersucht. Dabei ergaben sich bei Verwendung des Lösemittels DMSO zusammen mit einem die besten Ausbeuten, geringste Polydispersität und auch die im Zahlenmittel geringste Molmasse.

Die so erhaltenen Haftvermittler wurden in **Kapitel 5 in Treibstoffformulierungen angewendet** und eingehend untersucht. Ein eigens entwickeltes Beschichtungsverfahren XXXXXXXXXX wurde verwendet, um in einer ersten Versuchsreihe acht der zuvor hergestellten Polymere als 1%iges Coating auf ADN-Prills aufzuziehen. Die so erhaltenen, beschichteten Partikel wurden vergleichend zu

1 Zusammenfassung

unbeschichtetem Referenzmaterial eingehend charakterisiert, wobei sich zeigt, dass die Sensitivität und thermische Eigenschaften nahezu identisch bleiben. In einer aufwendigen Messkampagne per konfokaler Ramanspektroskopie konnte ein detailliertes, 3-dimensionales Abbild der Polymerbeschichtung auf einer der Proben gewonnen und untersucht werden. Zusätzlich wurden die reinen Polymerhüllen durch Auflösen von ADN in Wasser extrahiert und am Lichtmikroskop untersucht (siehe Abbildung 2). Trotz des simplen Beschichtungsverfahrens erhält man mit den eigens entwickelten Polymeren gute, relativ gleichmäßige Coatings mit Schichtdicken zwischen $1\text{ }\mu\text{m}$ und $8\text{ }\mu\text{m}$.

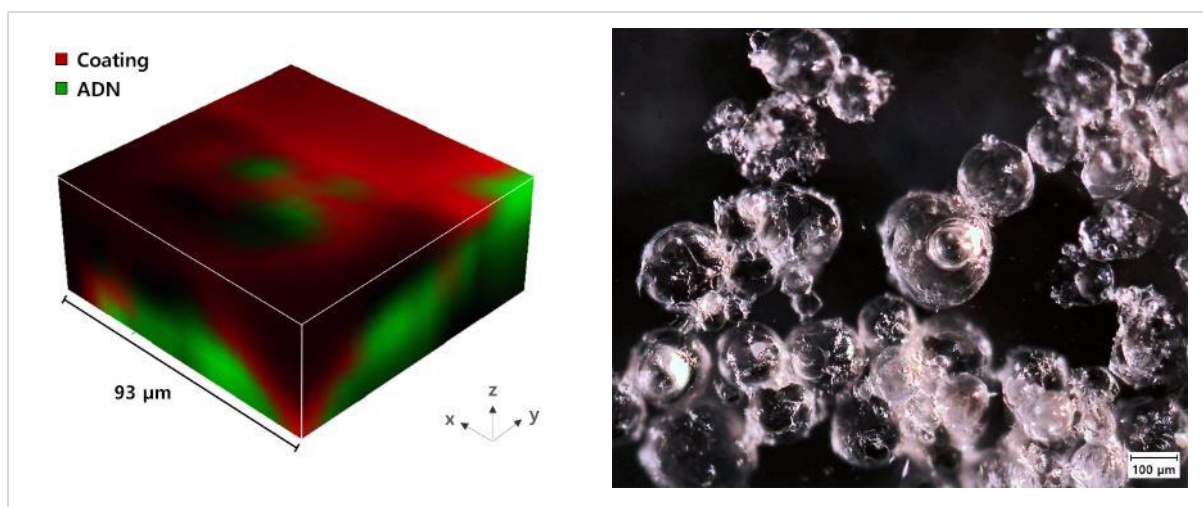


Abbildung 2: 3d-Darstellung aus konfokaler Ramanspektroskopie (links), Polymerhüllen nach Auflösen von ADN (rechts)

In einem nächsten Schritt wurden die beschichteten ADN-Prills in kleinen, von Hand gemischten Treibstoffansätzen à 80 g verwendet und die grundlegenden Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften im Zugversuch untersucht. Es zeigt sich speziell anhand des Kurvenverlaufs im Spannungs-Dehnungs-Diagramm, dass die hergestellten Coatings eine deutliche Verbesserung der Anhaftung von ADN an die Polymermatrix des Binders im Treibstoff ermöglichen. Daraufhin wurden sechs Haftvermittler-Polymere ausgewählt und das Coatingverfahren aufskaliert. Die erhaltenen Prills wurden dann zu Treibstoffen à 330 g vermischt, wobei ein professioneller Duplex-Horizontalkneter verwendet wurde, der dieselben Bedingungen (Scherkräfte, Vakuum, Temperierung) ermöglicht wie Entwicklungs- und Produktionsanlagen in der großtechnischen Treibstoffherstellung. Die mechanischen Eigenschaften und Bruchverhalten der resultierenden Treibstoffe wurden bei Temperaturen von $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ durch Zugversuche ermittelt.

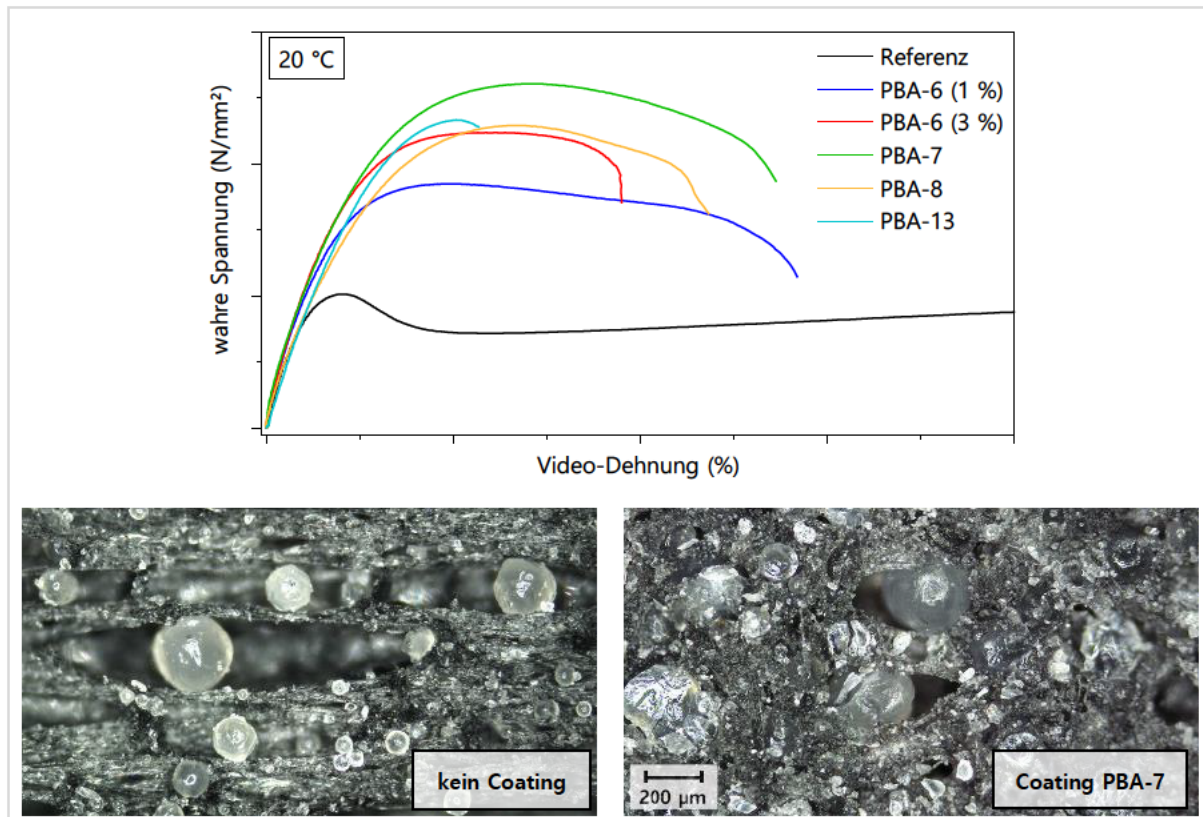


Abbildung 3: Zugversuchskurven (oben), Partikelanhaftung ohne und mit Coating (unten)

Dabei konnte gezeigt werden, dass die eingesetzten Coatings bereits bei einem Gehalt von nur 1 Massen-% der ADN-Prills eine massive Verbesserung der mechanischen Eigenschaften im Vergleich zum unbeschichteten Referenzmaterial bewirken (siehe Abbildung 3 oben). Bei 60 °C kann die Maximalspannung um den Faktor 3,5 gesteigert werden, auch die Dehnfähigkeit wird nahezu verdoppelt. Bei 20 °C erreichen sowohl Zugfestigkeit als auch Dehnfähigkeit den dreifachen Wert des Referenzmaterials. Bei tiefen Temperaturen steigt die Dehnfähigkeit je nach verwendetem Coating sogar auf das 5- bis 8-fache. Erreicht wird das durch eine intensive Anhaftung der Partikel an die Polymermatrix des Binders, was durch den Kurvenverlauf, optische Mikroskopie und REM-Aufnahmen nachgewiesen werden konnte (Abbildung 3 unten). Durch Variation von Menge und Zusammensetzung der Haftvermittlerpolymere wurde deutlich, dass ein Anteil von ca. ■■■ mol-% des Monomers A sowie ein erhöhter Anteil des Monomers B die optimalsten Ergebnisse liefert. Zudem wirken Haftvermittler mit dem modifizierten Monomer A2 besser als vergleichbare Polymere mit Monomer A1.

1 Zusammenfassung

Mit dem hier entwickelten Verfahren sind somit nun einsatzfähige und widerstandsfähige ADN-Treibstoffe herstellbar, die **in der Literatur bisher unerreichte Eigenschaften** und Möglichkeiten bieten. **Durch die in der vorliegenden Arbeit entwickelten polymeren Haftvermittler konnte somit erstmals eine wesentliche Hürde in der Forschung und Entwicklung von Raketenfesttreibstoffen auf ADN-Basis überwunden werden.** Die gezeigten Coatings haben darüber hinaus keinen signifikanten Einfluss auf Sensitivität und Entzündungstemperatur des Gesamtreibstoffs, in den ballistischen Eigenschaften werden Abbrandrate und Druckexponent geringfügig reduziert.

Das **Kapitel 6** beschäftigt sich mit den **Oberflächeneigenschaften** von ADN. Durch Kontaktwinkelmessungen mittels selbst entwickelter Tropfenkonturanalyse sowie einer umfangreichen Messkampagne per WASHBURN-Methode konnte erstmals die gesamte freie Oberflächenenergie (SFE) von kristallinem ADN und ADN-Prills sowie der disperse und polare Anteil daran bestimmt werden. Durch Vergleiche mit der Oberflächenspannung der typischen Treibstoffpolymere HTPB und GAP konnten so freie Benetzungsenthalpie, Adhäsionsarbeit und Grenzflächenspannung zwischen den einzelnen ADN-Derivaten und dem jeweiligen Polymer bestimmt werden. In einer zweiten Messreihe wurden einige zuvor beschichtete Prills untersucht und die Auswirkungen des Coatings auf die Bestandteile der freien Oberflächenenergie bestimmt, diese nimmt durch die Beschichtung z.T. stark ab und wird insgesamt deutlich unpolarer.

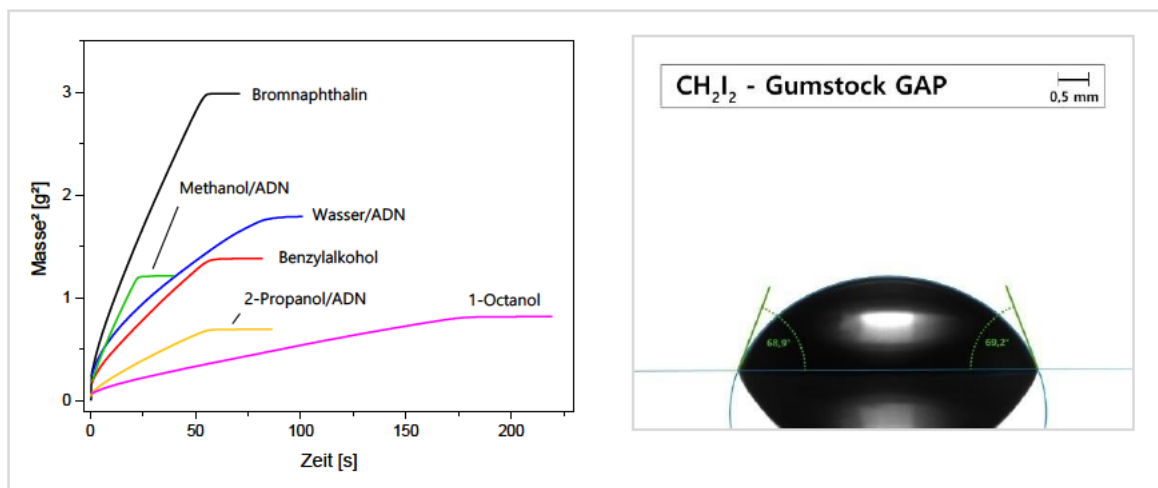


Abbildung 4: Washurn-Benetzungskurven an ADN (links),
Kontaktwinkelmessung mit Diiodmethan an ausgehärtetem GAP-Polymer (rechts)

2 Einleitung

"It all looked so easy when you did it on paper - where valves never froze, gyros never drifted, and rocket motors did not blow up in your face."

Milton William Rosen (1915 - 2014)

2.1 Grundlagen der Raketenantriebe

Der Begriff „Raketenantrieb“ oder auch „Raketenmotor“ bezeichnet Antriebssysteme, in denen der anzutreibende Gegenstand eine Stützmasse entgegen der gewünschten Bewegungsrichtung beschleunigt. Entsprechend dem dritten Newtonschen Axiom „Actio = Reactio“ wirkt dem Impuls der ausströmenden Masse eine betragsmäßig gleiche Beschleunigung entgegen, die das gewünschte Objekt antreibt. Im Gegensatz zu anderen Antriebsarten wird dabei keine Materie von außen angesaugt und beschleunigt, weswegen Raketentriebwerke unabhängig von der Umgebung sind und bspw. auch im Vakuum funktionieren. Beginnend mit dem vermutlich ersten Einsatz im 13. Jahrhundert^[1] bis zum Anfang des 20. Jahrhunderts wurden diverse, simpel konstruierte raketengetriebene Flugkörper vereinzelt für militärische Zwecke sowie Vergnügungsfeuerwerk verwendet. Erst zu Zeiten der Jahrhundertwende begann mit Forschern wie Konstantin Ziolkowski und Hermann Oberth die tiefgreifende wissenschaftliche Auseinandersetzung mit den chemischen und physikalischen Grundlagen der Raketentechnologie. Zunächst getrieben vom militärischen Nutzen, wurden enorme Anstrengungen unternommen um immer leistungsfähigere und zuverlässigere Raketen zu bauen. Ein neues Technologiefeld war geboren, welches nach Ende des zweiten Weltkriegs auch für rein zivile Zwecke stetig fortentwickelt wurde und schließlich das Zeitalter der Raumfahrt ermöglichte. Meilensteine der Menschheit wie das Betreten der Mondoberfläche, der Betrieb wissenschaftlicher Forschungsstationen in der Erdumlaufbahn oder die Entsendung von Raumsonden in Bereiche außerhalb unseres Sonnensystems wurden damit erst ermöglicht. Aber auch kleine alltägliche Dinge in unserem Alltag wären ohne die von Trägerraketen ins All gebrachten Satelliten nicht denkbar – zum Beispiel GPS-basierte Navigationssysteme für Fahrzeuge oder Smartphones.

Die Raketenantriebe lassen sich nach der Energiequelle für die Schuberzeugung in verschiedene Gruppe und Varianten unterscheiden, zum Beispiel:

- **Chemische Raketenantriebe** nutzen die bei chemischen Reaktionen freiwerdende Energie und Gase zur Schuberzeugung.

- **Elektrische Raketenantriebe** beschleunigen eine ionisierte Stützmasse (z.B. Xenon), durch ein elektrisches Feld und stoßen sie nach Neutralisation mit extrem hoher Geschwindigkeit aus
- **Nukleare Raketenantriebe** erhitzen ein entsprechendes Trägergas durch Kernfusion oder -spaltung, welches nach Ausströmen aus der Düse den entsprechenden Schub erzeugt.

Darüber hinaus existieren diverse weitere Konzepte und Unterarten – teilweise im fortgeschrittenen Entwicklungsstadium wie der Magnetfeldoszillationsantrieb^[2], aber auch exotische, rein theoretische Überlegung wie Photonenantriebe^[3].

Da sich die vorliegende Dissertation mit chemischen Antrieben beschäftigt, werden die Grundzüge dieser Technologie im Folgenden genauer erläutert. Eine eingehende Beschreibung weiterer Antriebsarten geht über den Rahmen dieser Arbeit hinaus, der interessierte Leser sei dabei an die weiterführende Literatur verwiesen^[4].

2.2 Chemische Raketenantriebe

2.2.1 Theoretische Grundlagen

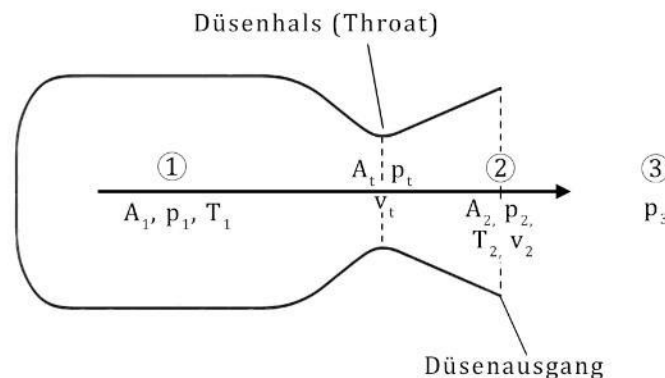


Abbildung 5: Druck (p), Temperatur (T) und Geschwindigkeit (v) der Abbrandprodukte in einem Raketenmotor

Entsprechend der in Abbildung 5 gezeigten Benennung entstehen durch Verbrennungsprozesse in einer Brennkammer (1) Gase, die durch die Düse mit dem engsten Querschnitt A_t strömen und das System am Ende der Düse (2) verlassen. Je nach Auslegung der Düse expandieren die Reaktionsprodukte danach weiter und kühlen auf

2 Einleitung

die Bedingungen der Umgebung (3) ab. Der dabei erzeugte Schub ergibt sich aus dem Produkt von Massenstrom der Reaktionsprodukte und der Geschwindigkeit am Düsenausgang v_2 , erweitert um einen Korrekturterm, welcher die Druckunterschiede zwischen Düsenausgang p_2 und Umgebungsdruck p_3 widerspiegelt.

$$F = \dot{m} \cdot v_2 + (p_2 - p_3) \cdot A_2 \quad (1)$$

Der spezifische Impuls I_s entspricht der Änderung des Impulses F pro Masseneinheit m eines Treibstoffs und stellt die effektive Geschwindigkeit der Antriebsgase beim Verlassen der Düse dar.

$$I_s = \frac{\bar{F}}{\dot{m}} \quad (2)$$

Der spezifische Impuls I_s hat damit die SI-Einheit N s kg^{-1} oder m s^{-1} . In der Nomenklatur, speziell im Vergleich mit dem Amerikanischen Raum, kommt es immer wieder zu Verwechslungen, weil dort der I_s traditionell noch durch die Erdbeschleunigung g ($g = 9,81 \text{ m s}^{-2}$) geteilt und als I_{sp} mit der Einheit s verwendet wird. Um die Leistungsfähigkeit eines Raketentreibstoffs losgelöst von der Brennkammer- und Düsengeometrie und möglicher Verluste durch Strömungseffekte etc. zu betrachten, wird die charakteristische Geschwindigkeit c^* herangezogen. Sie wird experimentell aus dem Produkt von mittlerem Brennkammerdruck und Düsenhalsquerschnitt A_t , geteilt durch den Massenstrom pro Zeiteinheit bestimmt und kann alternativ (rechte Form von Gleichung 3) als Funktion der Eigenschaften der Abbrandprodukte dargestellt werden:

$$c^* = \frac{p_1 \cdot A_t}{\dot{m}} = \frac{\sqrt{\gamma R T_1}}{\gamma \sqrt{[2/(\gamma + 1)]^{(\gamma+1)/(\gamma-1)}}} \quad (3)$$

Bei der Expansion der Abbrandgase durch die Düse findet eine Summe aus verschiedenen komplexen Vorgängen statt, in denen chemische Reaktionen, Wärmetransfer, Gasströme etc. zusammenwirken. Die Beschreibung und Berechnung der Vorgänge wird daher oft unter der Annahme einiger Vereinfachungen durchgeführt^[5]:

- Das System wird als eindimensional betrachtet

- Verbrennung und anschließende Expansion der Abbrandprodukte werden als zwei separate Phänomene betrachtet, die jeweils in der Brennkammer bzw. in der Düse stattfinden
- Die Düsenexpansion ist isentropisch und damit adiabatisch und reversibel
- Die Strömung am Düseneingang und damit die dort vorherrschende kinetische Energie ist vernachlässigbar
- Strömung in der Düse findet ohne Ablösung von der Wand statt

Die Geschwindigkeit v_2 kann dann gemäß der Gleichung (4) definiert werden^[6]:

$$v_2 = \sqrt{\frac{2 \gamma}{\gamma - 1} \cdot \frac{R \cdot T_1}{M_w} \cdot \left[1 - \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right]} \quad (4)$$

γ : Isentropenexponent des Gases

T_1 : Temperatur in der Brennkammer

R : Ideale Gaskonstante

M_w : Mittleres Molgewicht der gasförmigen Reaktionsprodukte

Für einfache theoretische Betrachtungen, bei denen die chemische Komponente der Treibstoffe im Vordergrund steht, wird oft eine Düsenexpansion auf den Umgebungsdruck ($p_2 = p_3$) angenommen. Der zweite Term in Gleichung (3) wird somit 0, und die Geschwindigkeit v_2 bildet ebenfalls den spezifischen Impuls I_s ab.

Der I_{sp} beschreibt direkt das Leistungsvermögen einer Treibstoffformulierung, c^* erlaubt mit verhältnismäßig einfachen Mitteln die Bestimmung der chemischen Effizienz (Verbrennungseffizienz), unabhängig von der Düsengeometrie. Wie man erkennen kann, ist der I_{sp} direkt proportional zur Brennkammertemperatur und indirekt proportional zum Molgewicht der entstandenen Produkte. Zum Erzielen möglichst hoher Leistung sollte also eine Formulierung gewählt werden, die eine möglichst hohe Verbrennungsenthalpie aufweist und dabei Produkte mit geringer Molmasse erzeugt.

Des Weiteren steigt der I_{sp} mit steigendem Expansionsverhältnis p_1/p_2 . Der übliche Betriebsdruck p_1 in einer Raketenbrennkammer liegt im Bereich von ca. 30 – 200 bar. Um die Leistungsfähigkeit von Raketentreibstoffen komplett unabhängig von Brennkammer- und Düsengeometrie vergleichen zu können, ist es üblich

2 Einleitung

das System bei einer Expansion von 70 bar in der Brennkammer auf einen Umgebungsdruck von 1 bar zu betrachten.

Das tatsächlich in einem Raketenmotor erreichte Schubniveau hängt allerdings noch von einer ganzen Reihe weiterer wichtiger Faktoren ab, speziell die technische Auslegung mit der Wahl des Betriebspunktes (\triangleq Druckniveau in der Brennkammer bei regulärem Abbrand), das Design der Düse oder die Flughöhe haben einen immensen Einfluss. Auch treten immer diverse Verluste auf, z.B. durch unvollständige Verbrennung, strömungsmechanische Phänomene wie Verwirbelungen oder Strömungsablösung, Wärmeübertragung zu Isolation und Kammerwandmaterial etc.

Chemische Raketentreibstoffe lassen sich grundsätzlich nach dem in Abbildung 6 gezeigten Schema in vier Hauptkategorien unterteilen. Flüssigtreibstoffe bieten die Möglichkeit, eine deutlich höhere Leistung als Festtreibstoffe zu erreichen (I_{sp} von ca. 480 s für flüssigen Sauerstoffstoff und Wasserstoff (LOx und LH₂) im Vergleich zu ca. 270 s für aluminiumhaltige Ammoniumperchlorat-Composittreibstoffe). Allerdings ist für ihren Betrieb eine große Peripherie mit Tanks, Pumpen, Rohrleitungen etc. notwendig, wodurch das Antriebssystem mehr Masse und Volumen im kompletten Flugkörper beansprucht. In Feststoffsystemen können hingegen bis zu 90 % von Gesamtmasse bzw. -volumen des Antriebs auf den reinen Treibstoff entfallen. Hybridantriebe stellen einen Kompromiss aus beiden Konzepten dar.

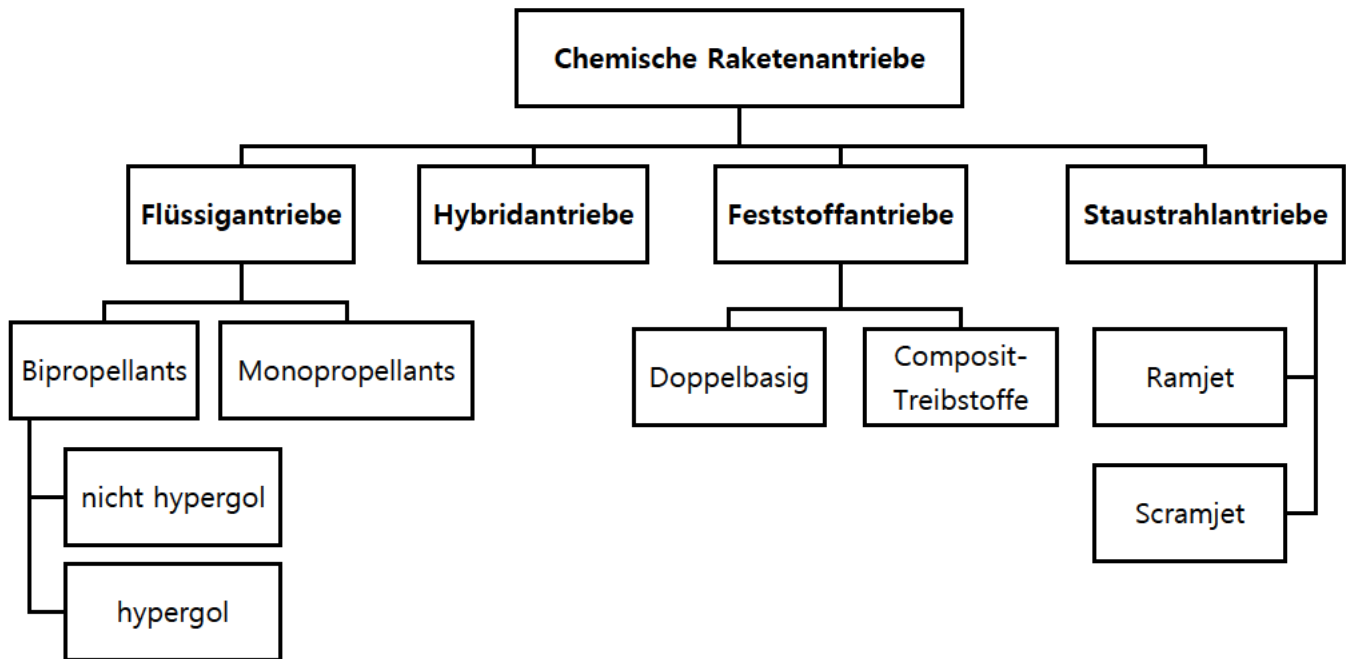


Abbildung 6: Klassifizierung von chemischen Raketenantrieben

2.2.2 Flüssigsysteme

Raketenantriebe mit flüssigen Systemen können als sog. Monopropellants oder Bipropellants ausgelegt sein. Der Massenstrom der verwendeten Substanzen und damit die Leistung ist bei diesen Systemen meist stufenlos regelbar, oft ist auch ein Abschalten und späteres erneutes Zünden möglich. Beim Einsatz von Monopropellants wird eine hochenergetische Verbindung kontrolliert über ein Katalysatorbett sehr hoher Oberfläche geleitet, wobei der Treibstoff unter Abgabe von Wärme in niedermolekulare Produkte zerfällt. Typische Vertreter hierfür sind Wasserstoffperoxid oder Hydrazin, letzteres meist in Kombination mit Iridium-basierten Katalysatoren. Durch ihre chemische Natur ist bei Monopropellants die Triebkraft der Schuberzeugung hauptsächlich die Bildung niedermolekularer Zerfallsprodukte, während die Brennkammertemperatur relativ niedrig bleibt. Sie sind quasi stufenlos regelbar und kommen vor allem in Kleintriebwerken (sog. Microthruster) zur Bahn- und Lageregelung in Satelliten zum Einsatz. Da Hydrazin ein enormes gesundheitliches und sicherheitstechnisches Gefahrenpotential aufweist, wurden in den letzten Jahren viele Anstrengungen unternommen eine ungefährlichere Alternative zu entwickeln. Ein

2 Einleitung

zukunftsweisender Kandidat basiert auf Ammoniumdinitramid (ADN) und wird in Kapitel 2.4 genauer beschrieben.

Ein Großteil der Flüssigantriebe fällt unter die Kategorie Bipropellants, d.h. Oxidator und Brennstoff werden in separaten Tanks mitgeführt und im Betrieb durch Inertgas oder Turbopumpen kontrolliert in die Brennkammer geleitet und dort entzündet. Die Wahl der chemischen Komponenten erfolgt durch die Randbedingungen des Komplettsystems – so gibt es Paarungen wie bpsw. LOx und LH₂, welche bei entsprechend tiefen Temperaturen gehalten werden müssen. Diese kryogenen Treibstoffe bieten zwar enorme Leistung, die Substanzen müssen aber aufwendig vorgehalten werden und die Rakete kann erst unmittelbar vor dem Start betankt werden. Im Bereich der zivilen Raumfahrt entsteht dadurch kein Problem, weshalb LOx dort häufig verwendet wird und in den meisten großen Raumfahrtsystemen zum Einsatz kommt. So nutzen das leistungsstärkste je entwickelte Raketentriebwerk, das F-1 der Saturn-V Rakete, wie auch die Merlin-Triebwerke des kommerziellen Raumfahrtanbieters SpaceX, flüssigen Sauerstoff in Kombination mit dem Kohlenwasserstoffgemisch RP-1.^[7]

Im militärischen Bereich sind unkomplizierte Lagerung und eine möglichst kurze Zeitspanne zwischen Standby und Start gefragt, weshalb kryogene Treibstoffe dort meist untauglich sind. Hier kommen daher Substanzen wie bspw. rote rauchende Salpetersäure („IRFNA“, insensitized red fuming nitric acid), H₂O₂ oder N₂O₄ zum Einsatz. Als Brennstoff wird dabei neben Kohlenwasserstoffen (z.B. RP-1) oft auf Hydrazin und dessen methylierte Derivate Mono- und Dimethylhydrazin zurückgegriffen. Je nach Stoffpaarung können Treibstoffkombinationen hypergol sein, das bedeutet die Mischung der beiden Komponenten entzündet sich ohne eine externe Zündquelle bereits kurz nach dem Kontakt. Dadurch können in solchen Antrieben Auslegung und Einbau eines Anzündelements entfallen, außerdem lassen sie sich beliebig oft an- und abschalten.

Bei der Verwendung von hochreaktiven Substanzen wie IRFNA, N₂O₄ oder Hydrazin zeigen sich jedoch auch eine Reihe von Nachteilen: Sämtliche Komponenten, die mit den Stoffen in Kontakt kommen, müssen aus speziellen Materialien gebaut bzw. aufwendig beschichtet werden. Zudem stellen die Stoffe meist ein enormes Sicherheits- und Gesundheitsrisiko dar, weshalb aufwendige Sicherheitsmaßnahmen bei Herstellung und Wartung der Antriebe notwendig ist.

Zusammenfassend dominieren die Eigenschaften Leistung, Lagerfähigkeit, Gefahrenpotential, Wiederanzündbarkeit, Materialverträglichkeit – Jede Treibstoffkombination für flüssige Raketenantriebe bietet in diesen Punkten diverse Vor- und Nachteile, welche je nach dem gewünschten Einsatzzweck gegeneinander aufgewogen werden müssen. Eine eingehendere Betrachtung verschiedenster Flüssigsysteme ist in diversen Fachpublikationen zu finden.^[4, 6, 8-9]

2.2.3 Hybridsysteme

Hybridsysteme lassen sich als das Bindeglied zwischen Flüssig- und Feststoffantrieben betrachten. Hier wird meist der Oxidator in flüssiger oder gasförmiger Form in einem Tank mitgeführt und im Betrieb über die Oberfläche des festen Brennstoffs geführt. Als Oxidator werden dabei oft die klassischen Vertreter aus dem Flüssigbereich wie N_2O_4 oder H_2O_2 verwendet, als Brennstoff meist Kohlenwasserstoffe mit hohem Heizwert wie Paraffin oder Butadien-basierte Kunststoffe. Auch hier kann der Oxidatormassenstrom und damit der Schub geregelt werden. Da die Kontaktfläche der Reaktionskomponenten eng begrenzt ist, muss ein besonderes Augenmerk auf die Einspritzung, Verteilung und Durchmischung des Oxidators in der Brennkammer gerichtet werden, speziell da sich die geometrische Form und Oberfläche des Brennstoffs im Lauf des Abbrands ändern.

2.2.4 Staustrahlantriebe

Einen Spezialfall der Raketenantriebe, welcher in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewinnt, sind die sog. Staustrahlantriebe (Ramjet). Hierbei wird während dem Flug durch Einlaufkanäle Luft in die Brennkammer geleitet und der darin enthaltene Sauerstoff als Oxidationsmittel genutzt. Als flüssiger Brennstoff werden in serienreifen Antrieben meist konventionelle Kohlenwasserstoffe wie Kerosin oder RP-1 eingesetzt. In Feststoff-basierten Ramjets (Solid Fuel Ramjet) kommen ebenfalls Kohlenwasserstoff-basierte Substanzen zum Einsatz, aber auch fein verteilte metallhaltige Partikel, welche bspw. Aluminium, Magnesium oder Bor enthalten. Je nachdem, ob der eingesaugte Luftstrom unter die Schallgeschwindigkeit abgebremst wird oder nicht, unterscheidet man bei Staustrahlantrieben üblicherweise Ramjet- und Scramjet (Supersonic combustion Ramjet)-Konzept. Bei Letzterem herrscht auch in der Brennkammer eine

2 Einleitung

Überschallströmung vor. Eine gute Übersicht über die Technologie und ihre Entwicklung findet sich in der Fachliteratur.^[9-10]

2.3 Feststoff-Raketenantriebe

2.3.1 Typischer Aufbau

In Abbildung 7 ist schematisch der Aufbau eines typischen Lenkflugkörpers mit den wichtigsten Komponenten dargestellt. Zur Erfüllung des Einsatzzwecks müssen neben der eigentlichen Wirkladung (2) eine Vielzahl weiterer Komponenten wie Sucher (1), Stromversorgung (3) oder verschiedenste Elektronik (6, 7) mitgeführt und vom Antriebssystem beschleunigt werden. Mit einem Anteil von üblicherweise 40 bis 90 % am Gesamtsystem (sowohl bezogen auf Gewicht als auch Volumen) ist der Raketenmotor (5) klar die größte Komponente.

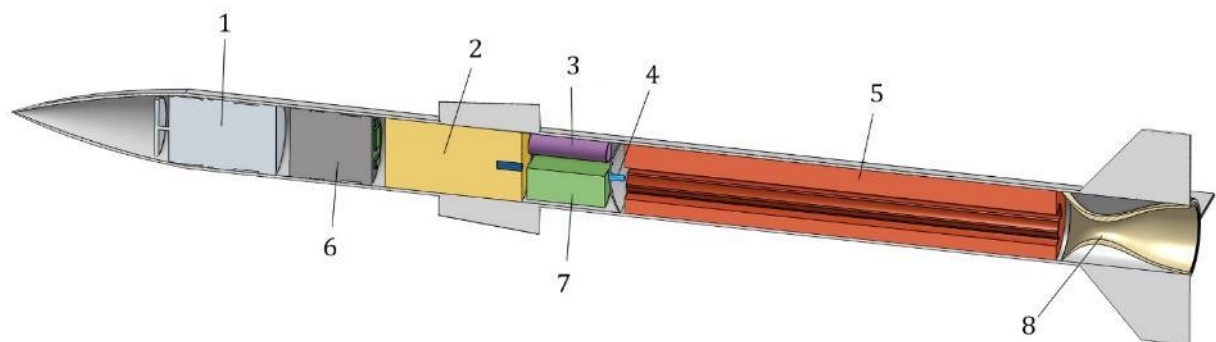


Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines typischen Lenkflugkörpers

Das Gehäuse des Raketenmotors, welches gleichzeitig die Brennkammer darstellt, wird entweder aus Stahl oder Composit-Werkstoffen wie GFK oder CFK hergestellt. Um den hohen Temperaturen während dem Abbrand standzuhalten, wird die innere Oberfläche der Brennkammer meistens mit einer Isolation z.B. aus Ethylen-Propylen-Dien-Kautschuk (EPDM) versehen. Der Anzünder beinhaltet meist ein- oder zweistufige pyrotechnische Sätze als Komponenten und muss zwei Funktionen erfüllen: Zum einen soll er möglichst schnell die gesamte Oberfläche des Treibstoffs gleichzeitig entzünden, zum anderen soll durch die Abbrandprodukte des Anzünders der für einen stabilen

Betrieb des Raketenmotors benötigte Mindestdruck aufgebaut werden. Dafür befindet sich in der Düse üblicherweise eine Berstmembran, welche erst bei einem genau definierten Innendruck der Brennkammer öffnet, üblicherweise im Bereich zwischen 30 und 50 bar. Gleichzeitig stellt diese Membran einen wirksamen Verschluss des Gesamtmotors dar, um ihn vor schädlichen Umwelteinflüssen zu schützen. In der Düse herrschen während dem Abbrand des Motors durch den schnellen, heißen und partikelbeladenen Gasstrom die extremsten Bedingungen, weswegen dort sehr widerstandsfähige Materialien wie faserverstärktes Phenolharz (Ein- und Auslaufbereich) und Graphiteinsätze (im Düsenhals) genutzt werden.

Der Treibsatz ist je nach gefordertem Schub-Zeit-Profil in verschiedensten geometrischen Formen zu finden, durch die äußere Form und eingearbeitete Hohlräume werden der zeitliche Verlauf der Abbrandoberfläche, der pro Zeiteinheit umgesetzte Massenstrom und damit letztendlich der Schubverlauf vorgegeben. Dieser kann so gleichbleibend (neutral), zunehmend (progressiv) oder abnehmend (regressiv) gestaltet werden.

2.3.2 Doppelbasige Treibstoffe

Raketenfesttreibstoffe lassen sich in die Kategorien doppelbasig (Doublebase) und Composit unterteilen. Erstgenannte Kategorie basiert auf hoch nitrierter Nitrocellulose mit Stickstoffgehalt über 12 %, welche mit Nitroglycerin oder anderen Nitratestern geliert wird. Nach Einmischen verschiedener Zugschlagstoffe wie bspw. Abbrandkatalysatoren und Stabilisatoren wird das Material durch mehrfaches Walzen homogenisiert und schließlich mit leistungsstarken Pressen durch eine Matrize als Endlosstrang extrudiert. Mit typischen doppelbasigen Treibstoffen ist ein spezifischer Impuls von ca. 240 s erreichbar. Sie bieten den Vorteil eines quasi rauchfreien Abbrands, jedoch kann die Langzeitstabilität massive Probleme verursachen: Durch die schwache Nitratestergruppe in Nitrocellulose und Nitroglycerin werden beim Zerfall radikalische Stickstoff-Sauerstoffverbindungen und stark saure Spezies freigesetzt, welche autokatalytisch die weitere Zersetzung und Kettenspaltung der NC-Polymere beschleunigen^[11]. Des Weiteren sind die Anforderungen an Munition als „Insensitive Munition“ zunehmend strenger – was bedeutet, dass ein Raketenmotor bei Aufheizung durch ein benachbartes Feuer oder bei Beschuss nicht detonativ umsetzen, sondern

2 Einleitung

lediglich kontrolliert abbrennen darf. Diese Forderung ist mit doppelbasigen Festtreibstoffen kaum bis gar nicht erfüllbar. Zudem ist durch das Auftreten interner Spannungen die maximale Größe eines doppelbasigen Treibsatzes begrenzt, große Motore für lange Flugstrecken oder Raumfahrtmission sind damit nicht herstellbar. Wo ein komplett rauchfreier Antrieb nicht zwingend notwendig ist, werden daher heutzutage fast überall Composit-Treibstoffe verwendet.

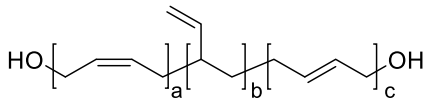
2.3.3 Composit-Treibstoffe

Diese Art der Festtreibstoffe besteht aus einem polymeren Netzwerk, in das kristalline Oxidationsmittel und je nach Rezeptur pulverförmige Metalle sowie weitere Additive eingebettet sind. Die polymere Matrix dient dabei gleichzeitig als Reduktionsmittel und Bindemittel, welches die notwendige Festigkeit und Elastizität sicherstellt. Vereinfachend wird sie in der Fachliteratur und in der vorliegenden Arbeit auch als „Binder“ bezeichnet.

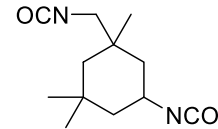
2.3.3.1 Bindernetzwerk

Die Basis des Binders sind dabei langkettige, flüssige Präpolymere, welche mit entsprechenden Vernetzern (im Folgenden als „Härter“ bezeichnet) per Polyaddition zu einem stabilen, quervernetzten Kunststoff aushärten. In Abbildung 8 links sind die gebräuchlichsten Systeme dargestellt:

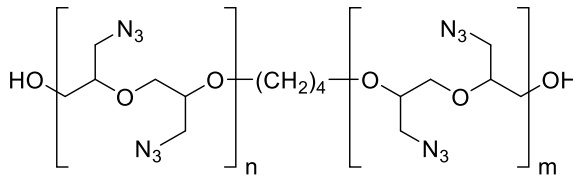
Hydroxylterminiertes Polybutadien (HTPB) ist dabei das am Meisten genutzte Präpolymer. Es wird aus Butadien durch radikalische oder ionische Polymerisation hergestellt, dabei können die C,C-Doppelbindungen im Produkt als *cis*-1,4-, *trans*-1,4- oder 1,2-Einheiten auftreten. Je nach Prozessführung ist das Verhältnis dieser drei Struktureinheiten unterschiedlich. In den kommerziell verwendeten Typen wie bspw. R45 HT ist diese Zusammensetzung genau definiert sowie zusätzlich eine gewisse Quervernetzung gegeben, wodurch pro Molekülkette statistisch 2,2 – 2,4 OH-Gruppen vorhanden sind.



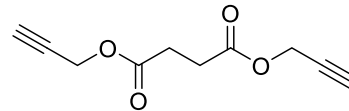
Hydroxylterminiertes Polybutadien (HTPB)



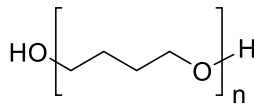
Isophorondiisocyanat (IPDI)



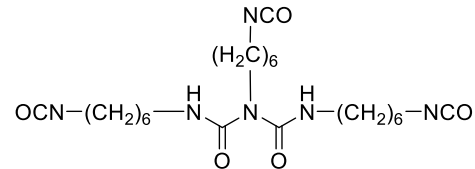
Glycidylazidpolymer (GAP)



Bispropargylsuccinat (BPS)



Poly-THF



Desmodur® N 100

Abbildung 8: Typische Basispolymere (links) und Härter (rechts) für Composit-Treibstoffe

Glycidylazidpolymer (GAP) ist der wichtigste Vertreter energetischer Polymere, da in der Zersetzung bei der Bildung von molekularem Stickstoff aus den Azidgruppen viel Energie freigesetzt wird. Ausgangsmaterial für GAP ist Epichlorhydrin, welches (meist mit Butandiol und $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_3$ als Starter) einer Ringöffnungspolymerisation unterworfen wird. Anschließend wird mit Natriumazid ein Chlor-Azid-Austausch durchgeführt, um das fertige Produkt zu erhalten.

Poly-THF wird in einigen Hochleistungs-Treibstoffen verwendet. Es ist durch Ringöffnungspolymerisation von THF zugänglich und neigt in reiner Form stark zu Kaltkristallisation, weshalb es meist mit einer großen Menge Nitratestern als Weichmacher versetzt als sog. NEPE's (Nitrate Ester Plastisized Polyether) zum Einsatz kommt.

Zur Ausbildung einer festen, belastbaren Struktur werden die genannten Präpolymere mit üblicherweise als „Härter“ benannten Substanzen vermischt, wodurch eine additionsvernetzende Polymerisation erreicht wird. In den meisten Fällen greift man

2 Einleitung

dabei auf aliphatische Isocyanate zurück, zwei typische Vertreter sind in der rechten Seite von Abbildung 8 gezeigt. Die Eigenschaften des dabei entstehenden Polyurethans sind dabei auch von der Struktur des Isocyanats abhängig. Bispropargylsuccinat wird nur für das Aushärten von GAP-basierten Formulierungen verwendet. Statt durch Bildung von Urethan-Einheiten wird dabei durch 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen Aziden in GAP und Dreifachbindungen in BPS die kovalente Verknüpfung in Form von Triazolen erreicht.^[12]

2.3.3.2 Oxidationsmittel

Als Oxidationsmittel und Energieträger ist **Ammoniumperchlorat (APC)** mit weitem Abstand die am Häufigsten verwendete Komponente. Es ermöglicht leicht herstellbare, leistungsstarke Formulierungen und zeichnet sich durch geringe Sensitivität und hohe Langzeitstabilität aus. Weltweite, jahrzehntelange Forschung und Entwicklung seit den 1960er Jahren hat dazu geführt dass nahezu jede erdenkliche Eigenschaft von APC und den auf ihm basierten Treibstoffen erschöpfend untersucht wurde^[9, 13]. Durch seine leichte Verfügbarkeit und einfache Herstellung ist es nicht zuletzt auch preislich, sowohl für zivile wie auch militärische Anwendungen, sehr attraktiv.

Seit einiger Zeit geraten jedoch die negativen Eigenschaften von APC verstärkt in den Fokus. Als hormonaktive Substanz kann es bei Menschen und anderen Wirbeltieren schwere Beeinträchtigungen der Schilddrüse verursachen. Umfangreiche Studien, die bspw. in Berichten der Europäischen Chemikalienagentur ECHA^[14], wie auch des US Department of Health^[15] beschrieben werden, zeigen zudem negative ökotoxikologische Auswirkungen bspw. auf amphibische Lebewesen. Wegen der guten Löslichkeit von APC ist das darin enthaltene Perchlorat sehr mobil, durch seine Langlebigkeit wird es weiträumig und dauerhaft in der aquatischen Umwelt verbreitet.

Beim Abbrand zersetzt sich APC sukzessive zu Chlorwasserstoff, welcher durch seine stark ätzende Wirkung eine große Gefahr für sämtliche Lebewesen darstellt. Darüber hinaus wird speziell bei Raumfahrtanwendungen eine erhebliche Menge HCl in höhere Atmosphärenschichten freigesetzt, wodurch es zu massiven Schädigungen der Ozonschicht kommt. Als eindrückliches Beispiel sei an dieser Stelle das „Space Shuttle“-Programm der USA erwähnt, wo bei jedem einzelnen Start schätzungsweise 60 Tonnen reine Chlorwasserstoffsäure freigesetzt wurden und deutliche, langanhaltende Schäden

in der Umgebung der Startplätze die Folge sind.^[16-17] Darüber hinaus müssen die Werkstoffe für Startplattformen APC-betriebener Raketen besonders geschützt werden, da kaum ein Material die Kombination aus heißen Gasen mit hohem Anteil an Wasser und Chlorwasserstoff aushält. In Folge werden Stahl- und Aluminiumkonstruktionen oft mit Beschichtungen auf Basis von Chrom oder Cadmium versehen, was durch ihre gefährlichen ökologischen und toxikologischen Eigenschaften, sowohl in der Herstellung als auch durch Abtrag und Auswaschen nach dem Start der Rakete, eine immense Belastung darstellt.

Nicht zuletzt kondensiert Luftfeuchtigkeit an freigesetzter Salzsäure, weshalb APC-haltige Raketenmotoren eine deutlich sichtbare Nebelspur hinter sich herziehen. Diese ist sowohl optisch als auch im Infrarotbereich leicht detektierbar und stellt einen großen taktischen Nachteil in militärischen Systemen dar - der Raketenstart an sich, der Standpunkt der Startplattform sowie die Flugbahn eines entsprechenden Flugkörpers können von der gegnerischen Partei sehr leicht aufgeklärt werden. Getrieben von den genannten ökologischen und taktischen Nachteilen, wird seit vielen Jahren intensiv an adäquaten Alternativen zu APC geforscht^[18].

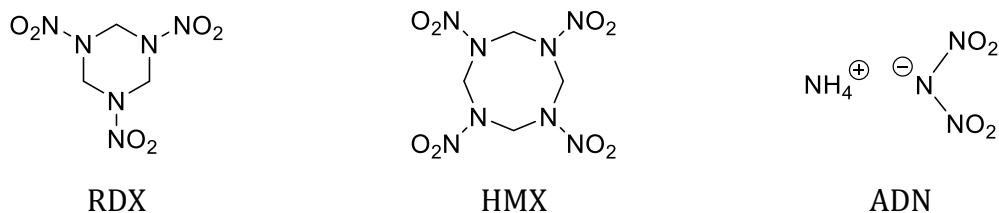


Abbildung 9: Strukturformeln von RDX, HMX und ADN

Für Hochleistungsantriebe werden vermehrt energetische Materialien, z.B. Nitramine wie **RDX** oder **HMX** (Strukturen siehe Abbildung 9) genutzt, die dann APC anteilig oder sogar vollständig ersetzen (in Produktion z.B. als GAP-HMX-Formulierung in der Thales LMM Missile^[19]). Sie weisen eine schlechte Sauerstoffbilanz auf und sind daher keine klassischen Oxidationsmittel, in Kombination mit energetischen Bindern wie GAP kann dies jedoch kompensiert werden. Allerdings unterscheidet die entsprechenden Treibstoffe dann wenig von einer klassischen Sprengladung, weswegen diese Formulierungen meistens ein erhöhtes Sicherheitsrisiko darstellen und nur schwer als insensitive Munition klassifizierbar sind.

2 Einleitung

Vereinzelt sind auch Nitrate wie **Ammoniumnitrat (AN)** oder **Strontiumnitrat** Bestandteil von Composit-Treibstoffen, wodurch die erhaltenen Formulierungen zwar extrem unempfindlich sind aber auch große Leistungseinbußen im spezifischen Impuls aufweisen. Daher kommen Nitrate eher für Anwendungen zum Einsatz, bei denen es weniger um hohen Schub als um Gaserzeugung (z.B. für den Antrieb eines Stromerzeugers oder als U-Boot-Notfallaufauchsystem^[20]) ankommt. Ammoniumnitrat in kristalliner Form weist darüber hinaus fünf verschiedene Polymorphe auf^[21], wovon speziell der Phasenübergang III → IV bei 32,2 °C für eine Anwendung problematisch ist: Durch unterschiedliche Dichte der Polymorphe ändern die Kristalle ihr Volumen, es kommt bei mehrmaligem Aufheizen und Abkühlen zur Ausbildung von Hohlräumen und Fehlstellen im Treibstoff. Letzteres erhöht die Abbrandrate massiv und führt zu katastrophalen Explosionen. Um den genannten Phasenübergang zu verschieben oder unterdrücken, wird AN mit Additiven wie Nickelkomplexen oder Kaliumnitrat versetzt (auch phasenstabilisiertes Ammoniumnitrat, kurz **PSAN**, bezeichnet).^[22]

Als erfolgsversprechendste Alternative zu APC wird **Ammoniumdinitramid (ADN)** intensiv erforscht. Das Kapitel 2.4 gibt einen Überblick über die Eigenschaften von ADN, sowie die Herausforderungen, die in der ADN-Treibstoffentwicklung auftreten.

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Eigenschaften der beschriebenen Stoffe vergleichend dargestellt.

Tabelle 1: Vergleich gängiger Oxidationsmittel in Composit-Treibstoffen*

	AP	AN	ADN	RDX	HMX
Summenformel	NH ₄ ClO ₄	NH ₄ NO ₃	NH ₄ N(NO ₂) ₂	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈
Bildungswärme [kJ/mol]	- 295,8	- 366	- 125,3	93	105
Sauerstoffbilanz [%]	+ 34,04	+ 19,99	+ 25,80	-21,61	-21,61
Dichte [g/cm³]	1,95	1,73 (20 °C)	1,81	1,86	1,962
Schmelzpunkt [°C]	244,0	170,0	93,5 #	204,1	276-280
Zersetzungstemperatur [°C]	320	210	155 #	208	375
Reibempfindlichkeit [N]	> 320	> 360	240 - 288 #	120	120
Schlagempfindlichkeit [Nm]	15	> 50	3 - 8 #	7,5	6,4

* Entnommen aus [123]; # eigene Messungen

2.3.3.3 Mechanische Eigenschaften von Composit-Treibstoffen

Je nach Anwendungsprofil des Gesamtsystems ergeben sich für Composit-Treibstoffe neben der geforderten Leistung eine Reihe verschiedener Anforderungen, die nachfolgenden Eigenschaften sind in jedem Fall essentiell:

- **Zuverlässigkeit**

Der Raketenmotor muss im gesamten spezifizierten Temperaturbereich (typischerweise -54 bis +71 °C) ohne Auffälligkeiten funktionieren - auch nach langer Lagerzeit oder diversen mechanischen und thermischen Belastungen durch Transport, Handling etc.

- **Sicherheit**

Über die gesamte Lebensdauer - von der Herstellung über die Lagerung bis hin zum Einsatz (oder auch möglicherweise Vernichtung) muss der Treibstoff chemisch und physikalisch sicher und stabil sein.

- **Alterungsstabilität**

Raketentriebwerke müssen (speziell für militärische Anwendungen) über einen Zeitraum von typischerweise 10 bis 25 Jahren lager- und einsatzfähig sein.

Von maßgeblicher Bedeutung für die meisten der oben genannten Punkte sind die mechanischen Eigenschaften des Composites. Unter keinen Umständen darf in einem Raketentreibsatz ein Riss entstehen – dies würde die Abbrandoberfläche erhöhen, was einen gesteigerten Treibstoffumsatz und damit gefährlich hohen Druck in der Brennkammer bis hin zum Bersten des Motors zur Folge hätte. Da sich auch ein sehr kleiner Riss ab dem Moment seines Entstehens schon bei geringen Beanspruchungen (z.B. Temperaturwechsel) immer weiter aufweiten und zum unkalkulierbaren Risiko werden kann, liegen in den mechanischen Eigenschaften mitunter die restriktivsten Anforderungen an Raketentreibstoffe. Damit der Treibstoff im niedrigen Temperaturbereich nicht versprödet, muss auch seine **Glasübergangstemperatur** ausreichend niedrig sein.

Gemessen und bewertet werden die mechanischen Eigenschaften wie in der Werkstoffanalytik üblich durch Zugversuche an einer Universalzugprüfmaschine, durch die man ein Spannungs-Dehnungs-Diagramm erhält (siehe Abbildung 10).

2 Einleitung

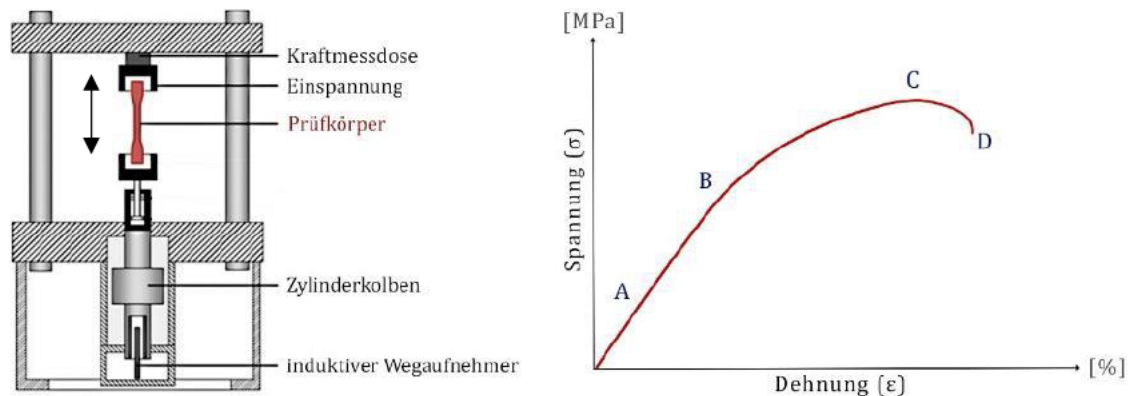


Abbildung 10: Aufbau einer Zugprüfmaschine^[24] und typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm.

Ein Prüfkörper definierter Geometrie wird dabei in die Maschine eingespannt und auseinandergezogen; Weg- und Kraftaufnehmer zeichnen die zurückgelegte Wegstrecke und die dafür benötigte Kraft auf. Wird die gemessene Kraft an der Maschine durch die Querschnittsfläche der Probe geteilt, erhält man die Zugspannung in N/mm^2 oder MPa.

Das oben abgebildete Spannungs-Dehnungsdiagramm ist typisch für einen Composit-Raketentreibstoff und soll im Folgenden vereinfacht kurz erläutert werden:

- Im ersten Teil des Graphen (A) liegt der linear-elastische Bereich des Materials: Spannung und Dehnung sind direkt proportional zueinander. Hier gilt das Hook'sche Gesetz, jede eingebrachte Veränderung ist in erster Näherung reversibel.
- Mit Durchlaufen der Dehngrenze (B) schließt sich der nichtlineare Bereich an – hier beginnt der kontinuierliche Übergang vom elastischen zum plastischen Verhalten. Eingebrachte Veränderungen sind nur noch teilweise reversibel. Je weiter die Verformung fortschreitet, desto plastischer und damit irreversibel ist das Verhalten. Im konkreten Fall von Composit-Treibstoffen finden hier verschiedene komplexe Vorgänge z.B. Ablösung des Binders von den kristallinen Füllstoffen und zunehmend Brüche der Polymerketten statt.
- Zunehmende Schädigungen führen zur Schwächung der Probe, bis sich bei der oberen Streckgrenze (C) das Material sehr stark einschnürt und verformt. Kurz danach reißt die Probe schließlich vollständig (D).

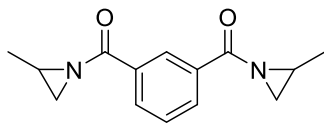
Für die Materialcharakterisierung sind vor allem Spannung und Dehnung am Kurvenmaximum von Interesse, die am Punkt (C) vorliegenden Werte für die Spannung (σ_{\max}) bzw. Dehnung (ε bei σ_{\max}) werden dabei herangezogen. Aus der Steigung im linearen Bereich (A) lässt sich der E-Modul bestimmen, der quasi die Federkonstante des Werkstoffs in diesem Bereich darstellt. Aus chemischer Sicht werden die mechanischen Eigenschaften hauptsächlich von den Eigenschaften des Polymers sowie von dessen Wechselwirkung mit den Füllstoffen bestimmt, zudem hängen sie von Temperatur und Zuggeschwindigkeit ab.

Das Verformungsverhalten von Composit-Treibstoffen soll hier aus Gründen der Übersicht lediglich skizziert bleiben, für einen tiefergehenden Einblick sei das Kapitel 4 in Quelle [5] empfohlen.

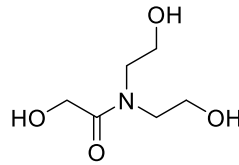
2.3.3.4 Das Konzept der Haftvermittler (Bonding Agents)

Wie bei vielen anderen Composit-Werkstoffen hängen mechanische Eigenschaften wie Dehnfähigkeit und Zugfestigkeit maßgeblich von der Interaktion zwischen dem Polymer und seinen Füllstoffen ab. Die zumeist verwendeten Butadien-basierten Binder weisen nur mäßige Wechselwirkungen mit der Kristalloberfläche von APC auf, und so wurden bereits in den 1960er Jahren Forschungsarbeiten für die Entwicklung eines Haftvermittlers (englisch Bonding Agent) durchgeführt.^[25] Das Grundprinzip beruht darauf, eine dünne Schicht auf der Oberfläche des Füllstoffs zu erzeugen, die sowohl mit dem kristallinen Feststoff als auch den Polymerketten intensive Wechselwirkungen aufweist und damit wie eine Art Kleber wirkt. Obwohl mit nur einem Anteil von 0,1 – 0,5 % in der Gesamtformulierung enthalten, sind Haftvermittler essentiell für die Qualität heutiger Raketentreibstoffe oder gießbarer Sprengladungen und in jeder kommerziellen Anwendung enthalten. Die erfolgreichsten Vertreter sind in Abbildung 11 dargestellt:

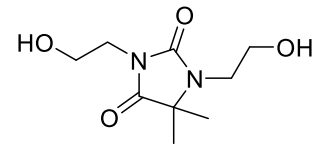
2 Einleitung



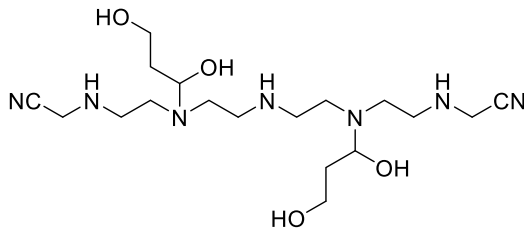
HX-752



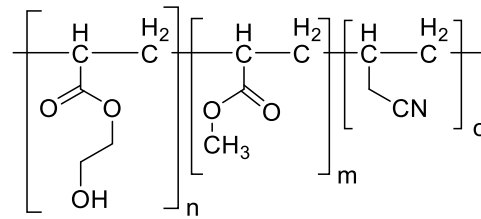
HX-880



Dantocol DHE



HX-878 (*Tepanol*)



Neutral Polymeric Bonding Agent (NPBA)

Abbildung 11: Typische Haftvermittler für APC- und Nitramin-basierte Composites

Verschiedene chemische Philosophien werden für Haftvermittler verfolgt - allen ist gemein, dass sie während dem Mischprozess in die Treibstoffformulierung eingebracht werden.

Acylaziridine wie HX-752 lagern sich an die Oberfläche von APC-Kristallen an und können dort zu einer festen Hülle homopolymerisieren sowie mit den OH-Gruppen der Präpolymere unter Ringöffnung reagieren und damit die Quervernetzungsichte rund um den Füllstoff erhöhen.^[26]

HX-878 ist das Kondensationsprodukt aus einem Äquivalent Tetraethylpentamin, 2,3 Äquivalenten Acrylnitril und zwei Äquivalenten Glycidol.^[25] Es stellt den wichtigsten Vertreter der **Polyamine** als Substanzklasse für Haftvermittler dar. Auch unter dem Namen Tepanol bekannt, geht es mit APC eine Säure-Basen-Reaktion ein und verdrängt an der Kristalloberfläche das Ammoniumkation als Ammoniak aus dem Kristallgitter. Verbleibende sekundäre Amine und die OH-Gruppen können dann mit dem Isocyanat des Härters reagieren. Diese Kombination aus ionischer Bindung zu APC und kovalenter Bindung zum Polymernetzwerk macht die Polyamine zu sehr wirkungsvollen Additiven, allerdings muss der entstehende Ammoniak aufwendig durch lange Mischzeiten unter

Vakuum aus der Formulierung entfernt werden, um Blasen im fertigen Treibstoff und ungewollte Nebenreaktionen der Isocyanate zu vermeiden.

Hydantoinderivate wie Di-(2-Hydroxyethyl)-5,5-Dimethylhydantoin, auch bekannt als Dantocol DHE, werden speziell für Nitramin-basierte Treibstoffe und Sprengstoffformulierungen verwendet. Die Wechselwirkung mit den Füllstoffen beruht hier hauptsächlich auf Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, während das Polymersystem durch die Hydroxylgruppen kovalent eingebunden wird.^[27]

Speziell für Formulierungen in denen Nitramine zusammen mit GAP als Bindersystem verwendet werden, ist das relativ neue Konzept der „**Neutral Polymeric Bonding Agents**“ (NPBA) entwickelt worden. Diese Copolymere aus Acrylnitril, Methylmethacrylat und Hydroxyethylmettacrlyat interagieren durch Lewis-Säure-Basen sowie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen mit den Nitraminen in RDX bzw. HMX und werden kovalent in das Polymernetzwerk eingebunden.^[28]

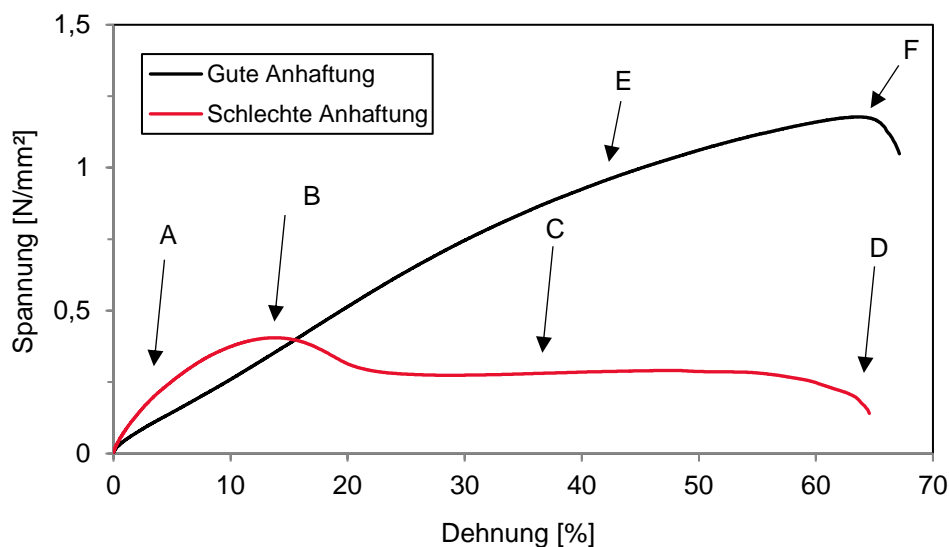


Abbildung 12: Auswirkung von Haftvermittlern auf das mechanische Verhalten von Composit-Treibstoffen

In Abbildung 12 sind zur Veranschaulichung der Wirkung von Haftvermittlern zwei Kurven aus Zugversuchen mit und ohne Haftvermittler dargestellt. Die Zusammensetzung der Probe mit guter Anhaftung unterscheidet sich von der anderen lediglich durch den Zusatz von 0,15 % Haftvermittler.

2 Einleitung

In der Probe mit schlechter Anhaftung verlässt die Messkurve sehr früh das lineare Regime (Punkt A) und flacht bis zum Maximum B ab. Im nachfolgenden Bereich (C) hat sich der Binder bereits vollkommen von den Füllstoffen abgelöst, sämtliche mechanische Lasten werden nun allein durch das Polymersystem abgefangen, welches sich sehr stark dehnen lässt. Am Punkt D versagt schließlich das Polymer, die gesamte Probe bricht.

Bei gut funktionierender Anhaftung verläuft die Zugversuchskurve über einen großen Bereich linear, erst ab dem Punkt E beginnen sich vereinzelt Partikel vom Binderpolymer zu lösen. Am Punkt F schließlich ist die maximale Spannung erreicht, die Probe versagt kurz nach Durchlaufen dieses Maximums.

Die Wirkung eines Haftvermittlers lässt sich daran bemessen, dass sowohl Zugfestigkeit als auch Dehnbarkeit deutlich erhöht werden und die Zugversuchskurve keinen langgezogenen Plateaubereich (wie zwischen Punkt B und D) aufweist.

2.4 Ammoniumdinitramid

ADN und verschiedene andere Dinitramide wurden erstmals 1971 von LUK'YANOV und TARTAKOVSKY am Zelinsky Institute of Organic Chemistry in Moskau synthetisiert und charakterisiert. Da man der Substanzfamilie ein großes strategisches Potential zuschrieb, speziell zur Anwendung in Raketentreibstoffen, wurde die Entdeckung bis 1990 geheim gehalten^[29]. Erst 1989 gelang BOTTARO et al. unabhängig davon in den USA ebenfalls die Synthese^[30], während in der ehemaligen UDSSR bereits seit Anfang der 1980er Jahre ADN im großen industriellen Maßstab hergestellt und für diverse Antriebe, bspw. in den Interkontinentalraketen vom Typ „Topol-M“ eingesetzt wurde. Nach wie vor sind belastbare Quellen zu den Details der Herstellung und Verarbeitung von ADN und seinen Treibstoffen nicht zugänglich, es wird davon ausgegangen, dass nach 1990 und dem Einbruch der russischen Wirtschaft die Produktion zumindest deutlich reduziert und teilweise Herstellungsanlagen demontiert wurden, vermutlich ist seitdem auch ein Teil des Know-How's verloren gegangen.^[31]

2.4.1 Grundlegende Eigenschaften

Ammoniumdinitramid bildet farblose, nadelförmige Kristalle der Punktgruppe $P2_1/c$ mit einer Dichte von $1,807 \text{ g/cm}^3$. Der Schmelzpunkt der Kristalle hängt stark von der Reinheit des Materials ab, bei sehr sauberen Proben ist der Schmelzpunkt bei $92 - 94 \text{ }^\circ\text{C}$ bestimmbar. Der Zersetzungspunkt (DSC onset, HR 10 K/min) liegt bei $150 - 155 \text{ }^\circ\text{C}$. Während die freie Säure $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ sehr instabil ist, wird das Dinitramid-Anion durch Delokalisation der negativen Ladung über alle sieben Atome stabilisiert. Dieser Effekt ist umso ausgeprägter, je stärker Dinitramid durch das zugehörige Kation in eine planare Geometrie gezwängt wird. So liegt in Guanylharnstoffdinitramid (GUDN, Trivialname FOX-12) durch Wasserstoffbrückenbindungen und sterische Wechselwirkungen eine annähernd planare Geometrie im Dinitramid vor, in dem beide Nitrogruppen in einer Ebene liegen. Bei ADN ist ebenfalls ein intensives Netzwerk an Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden, jedoch weisen hier im Vergleich zu Fox-12 die Nitrogruppen einen Torsionswinkel von $25,6^\circ$ bzw. $20,8^\circ$ aus der N-N-N-Ebene auf.^[32] Der direkte Einfluss der Anionengeometrie auf die Stabilität des Salzes spiegelt sich deutlich in der Reib- und Schlagempfindlichkeit und Zersetzungstemperatur wider. RAHM

2 Einleitung

und BRINCK konnten zudem mit Summenfrequenzspektroskopie und quantenmechanischen Rechnungen^[33-34] nachweisen, dass die auf der Kristalloberfläche vorliegenden Dinitramidanionen stärker deformiert und damit deutlich instabiler sind, weil sie nicht wie im Kristallinneren vollständig von Ammoniumionen als Wasserstoffbrücken-Donoren umgeben sind. Dies hat zur Folge, dass Stabilität und Zersetzung massiv von Prozessen auf der Kristalloberfläche von ADN beeinflusst werden. Diese Theorie erklärt auch die ungewöhnliche Eigenschaft, dass ADN von geringen Mengen Wasser auf der Oberfläche (< 1 %) stabilisiert wird – bei einem Wassergehalt von 0,07 % steigt beispielsweise die Zersetzungsrage bei 60 °C um den Faktor vier im Vergleich zu einem Wassergehalt von 0,65 %.^[35]

Die Zersetzung von ADN bei niedrigen Temperaturen geschieht durch Abspaltung von N₂O, wobei Ammoniumnitrat gebildet wird.^[36] Die Mischung aus Ammoniumnitrat und ADN bildet ein Eutektikum mit Schmelzpunkt von 60 °C - ein endothermes Signal bei Wärmeflussmessungen in diesem Temperaturbereich ist daher ein deutlicher Hinweis auf beginnende Zersetzung von ADN und letztendlich ein wichtiger Indikator für die Qualität des Materials. Zudem zersetzt sich geschmolzenes ADN schneller, wodurch Ammoniumnitrat einen negativen katalytischen Einfluss auf die thermische Stabilität von ADN hat.^[35]

In den meisten polaren Lösemitteln wie Wasser und Alkoholen, aber auch schwach polaren Vertretern wie Aceton, THF oder Ethylacetat ist ADN gut löslich - in Wasser lassen sich bspw. bei 20 °C über 400 g pro Liter lösen. Es zeigt ausgeprägte Hygroskopizität, ab einer relativen Luftfeuchtigkeit von 55 % nimmt das Material bereitwillig Wasser auf.

Je nach Reinheit und vor allem physikalischer Form hat ADN unterschiedliche mechanische Sensitivitäten. Die Reibempfindlichkeit ist üblicherweise im Bereich von 240 – 290 N, während die Schlagempfindlichkeit von 3 bis 8 Nm variieren kann. Im Umgang mit dem Material müssen daher sorgfältige Sicherheitsvorkehrungen getroffen werden. Es ist zur Massendetonation fähig und in der UN-Gefahrstoffklasse 1.1 D eingestuft.

2.4.2 Synthese von ADN

ADN ist durch verschiedene Syntheserouten zugänglich, anfänglich wurde dabei zunächst von organischen Dinitramiden als Zwischenstufe ausgegangen, welche $\text{N}(\text{NO}_2)_2$ - unter Bildung eines Carbanions abspalten. Das Anion wird dann durch eine entsprechende Base abgefangen.

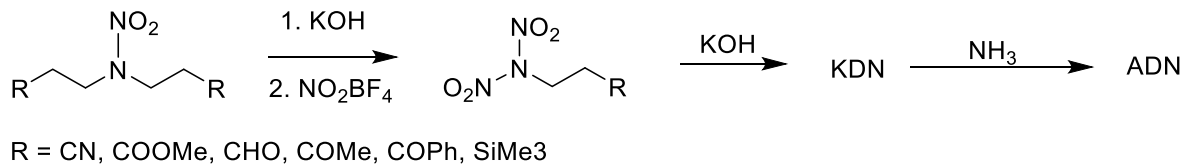


Abbildung 13: Organische Syntheseroute zu ADN

Auch ausgehend von Harnstoff ist die Synthese über Nitroharnstoff möglich:

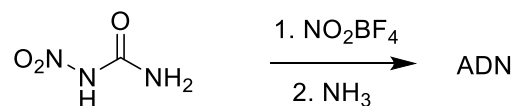


Abbildung 14: ADN-Synthese aus Nitroharnstoff

Deutlich besser geeignet sind allerdings anorganische Syntheserouten wie bspw. die direkte Nitrierung von Ammoniak:

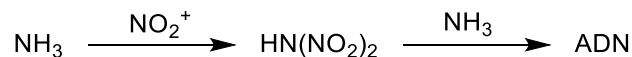


Abbildung 15: ADN-Synthese aus Ammoniak

Die Gesamtausbeute der Reaktion ist hier jedoch relativ gering, außerdem sind zur Nitrierung eher exotische Reagenzien wie Nitroniumtetrafluoroborat oder Distickstoffpentoxid notwendig.^[29] Auch gestaltet sich die Isolation und Aufreinigung des Produkts schwierig, weswegen sich für großtechnische Prozesse schließlich die Synthese ausgehend von Ammoniumsulfamat durchgesetzt hat:

2 Einleitung

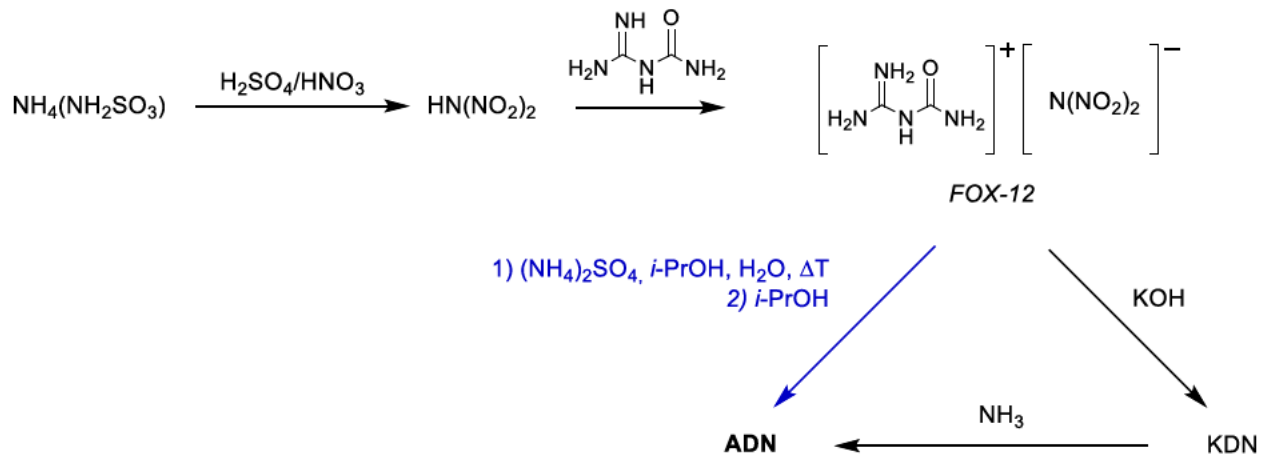


Abbildung 16: Kommerzielle ADN-Synthese

Die in Abbildung 16 gezeigte Syntheseroute wird bspw. beim größten europäischen ADN-Hersteller EURENCO BOFORS in Schweden genutzt. Ammoniumsulfamat wird dabei durch gewöhnliche Nitriersäure in freie dinitramige Säure umgewandelt und direkt mit Guanylharnstoff als schwerlösliches Guanylharnstoffdinitramid (FOX-12) abgefangen. Der Kationenaustausch von FOX-12 zu ADN erfolgt dann zweistufig über Kaliumdinitramid (KDN) als Zwischenstufe.^[37]

Der Gesamtprozess über FOX-12 und zweifachen Ionenaustausch mutet zunächst unnötig umständlich an. Das direkte Quenchen der Nitrierung mit Wasser und Abfangen der Dinitramigen Säure mit Ammoniak würde jedoch die Wiederverwendung der Nitriersäure unmöglich machen und eine große Menge nitrat- und sulfathaltiger Abwässer produzieren. Auch wäre die Isolierung und Aufreinigung von ADN aus der entstandenen Lösung sehr zeit- und kostenaufwendig.

2016 veröffentlichten EK et al. eine optimierte Synthesestrategie, bei der durch geschickte Prozessführung und Lösemittelwahl eine direkte Umwandlung von FOX-12 zu ADN möglich ist^[38] (in Abbildung 16 blau dargestellt). Neben der Zeit- und Kostenersparnis ist das Endprodukt dadurch auch frei von Kaliumspuren, was für zivile (Kalium ist ein Gift für Katalysatoren in ADN-Flüssigantrieben) wie auch militärische Anwendungen (geringere Radarsignatur) von Vorteil ist.

2.4.3 Herausforderungen beim Einsatz von ADN in Raketentreibstoffen

Für flüssige Raketenantriebe sind ADN-basierte Monopropellants mittlerweile mehrfach im Weltall im Einsatz. Sie ersetzen das häufig als Monopropellant genutzte Hydrazin. Die gängige Formulierung LMP-103S bspw. ist eine Mischung aus ADN in Wasser, Methanol und Ammoniak. Sie ist nicht nur deutlich ungefährlicher als Hydrazin, sondern weist einen höheren spezifischen Impuls und höhere Dichte auf.^[39]

In Festtreibstoffen ergibt sich ein spezieller Vorteil durch die Verwendung von ADN: Da ADN im Vergleich zu APC kein Halogen im Molekül aufweist, wird beim Abbrand ADN-basierter Treibstoffe keine Salzsäure freigesetzt. Neben dem sicherheitstechnischen und toxikologischen Aspekt bietet sich damit der immense taktische Vorteil einen Abgasstrahl ohne kondensierte feste oder flüssige Partikel (sog. Signatur) zu haben – der Abgasstrahl ist signaturfrei und damit für das menschliche Auge nicht sichtbar. Auch ist die Detektierbarkeit eines Raketenstarts mit klassischen, Infrarot-basierten Sensoren extrem erschwert. Nach Bekanntwerden von ADN in der westlichen Welt begannen diverse Forschungsgruppen und Firmen mit der Erforschung seines Einsatzes in Composit-Festtreibstoffen, zunächst durch simplen Austausch von APC mit ADN in bekannten Formulierungen. Dabei treten jedoch eine Reihe an Hindernissen und Herausforderungen auf, die im Folgenden kurz skizziert sind.

2.4.3.1 Partikelform

ADN kristallisiert aus den meisten Medien in Form nadelförmiger Kristalle (Abbildung 17 links). Die ungünstige geometrische Form verhindert eine hohe Packungsdichte bei Composit-Treibstoffen, zudem können sich die Partikel durch Stufen, Ecken und Kanten ineinander verhaken und nicht ungehindert aneinander vorbeigleiten. Dadurch weisen Dispersionen aus ADN-Kristallen bereits bei geringem Füllstoffgehalt eine extrem hohe Viskosität auf, was eine Verarbeitung in klassischen Herstellungsprozessen unmöglich macht. Verschiedene theoretische und experimentelle Studien zur Beeinflussung des Kristallisationsverhaltens konnten hier nur ungenügend Abhilfe schaffen^[40], weswegen ADN in physikalisch sphärische Partikel (sog. Prills) umgewandelt wird (Abbildung 17 rechts).

2 Einleitung

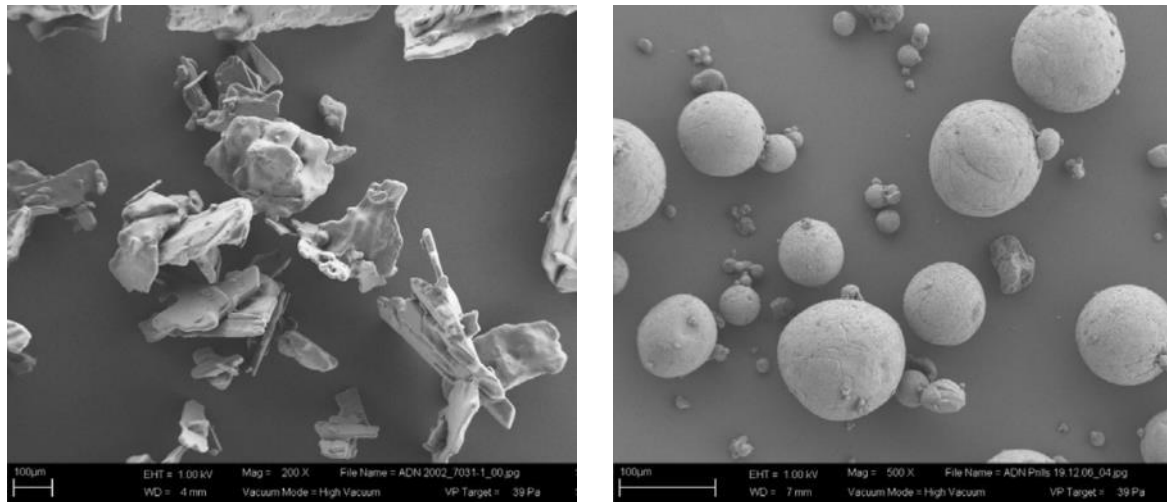


Abbildung 17: Rohmaterial (links) und geprilltes ADN (rechts)

Verschiedene Verfahren sind hierzu bekannt, das Wichtigste ist die sog. Spray-Prilling-Technik. ADN wird dazu geschmolzen und durch eine Düse in einen Kristallisationsturm gesprüht. Durch die Oberflächenspannung formen sich im Fallen tropfenförmige Kugeln, die im Stickstoff-Gegenstrom abkühlen, erstarren und als Prills am Behälterboden gesammelt werden.

2.4.3.2 Verträglichkeit mit anderen Materialien

ADN ist mit verschiedenen klassischen Treibstoffkomponenten nicht verträglich. So wird an vielen Stellen eine Unverträglichkeit mit Isocyanaten berichtet^[41-43]. Bei der Verwendung von HTPB als Binder zeigt sich nach längerer Zeit eine massive Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften, die Polymermatrix wird spröde und verliert ihre Integrität^[44]. Die Ursache dafür ist noch nicht im Detail aufgeklärt, es ist bspw. denkbar, dass sich durch Zersetzungsprozesse an der Oberfläche radikalische Spezies bilden, die eine radikalische Quervernetzung der Vinylgruppen benachbarter Polymerketten in HTPB und damit starke Versprödung bewirken.

2.4.3.3 Ballistische Eigenschaften

Die Abbrandgeschwindigkeit von APC- oder AN-basierten Formulierungen lässt sich je nach gewünschter Anwendung in einem breiten Bereich einstellen. Wichtigste Stellschrauben für die Einstellung der Abbrandrate sind dabei die Korngröße der eingesetzten Partikel sowie der Einsatz von Abbrandkatalysatoren wie bspw. Fe_2O_3 . Die Zersetzungsmechanismen beim Abbrand von ADN unterscheiden sich jedoch deutlich

von denen anderer Oxidationsmittel, weswegen eine Veränderung der Korngröße keinen signifikant messbaren Einfluss auf die Abbrandrate hat. Auch sind typische Abbrandmodifikatoren auf Basis von Eisen, Kupfer, Chrom etc. nicht wirksam bzw. sogar unverträglich. Die Abbrandrate r von Composit-Treibstoffen ist in erster Näherung exponentiell abhängig vom Druck p in der Brennkammer, beschrieben durch das Vieill'sche Gesetz:

$$r = a \cdot p^n \quad (5)$$

Der Druckexponent n soll für einen sicheren und zuverlässigen Abbrand im Bereich zwischen 0,2 und 0,5 liegen. Steigt der Wert von n über 0,6, erhöht sich die Abbrandrate bereits bei geringen Druckschwankungen während dem normalen Abbrand massiv, es droht ein sich selbst verstärkendes „Aufschaukeln“ des Motors bis hin zur Explosion. Bei der Kombination von ADN mit inerten Bindern wie HTPB oder Poly-THF treten üblicherweise Druckexponenten von über 0,7 auf^[45], der Abbrand solcher Treibstoffe stellt ein unbeherrschbares Sicherheitsrisiko dar.

2.4.3.4 Mechanische Eigenschaften

Eine weitere Herausforderung in der Entwicklung von ADN-Festtreibstoffen ist das Erreichen akzeptabler mechanischer Eigenschaften. Insbesondere die Zugfestigkeit bei höheren Temperaturen wie auch die Dehnbarkeit bei niedrigeren Temperaturen sind ungenügend. Die Ursache hierfür liegt in der mangelnden Anbindung der ADN-Partikel an das verwendete Polymer: Bereits bei verhältnismäßig geringer Zugbelastung findet irreparable Schädigung des Systems statt^[41] (siehe Kapitel 2.5). Bisher sind keine funktionsfähigen Haftvermittler für ADN bekannt.

2.5 Problemstellung

Die im vorigen Absatz beschriebenen mangelnden mechanischen Eigenschaften stellen derzeit die größte Herausforderung für die Entwicklung funktionsfähiger ADN-Festtreibstoffe dar. In Abbildung 18 sind ein typischer Zugversuchskörper sowie eine Detailaufnahme aus dem Zugversuch bei 30 % Dehnung dargestellt. Man erkennt in der Detailaufnahme deutlich den als Dewetting bezeichneten Prozess: Das Polymersystem des Binders löst sich vollständig von der Oberfläche der kugelförmigen ADN-Prills (mit

2 Einleitung

Pfeil markiert) ab. Es entstehen massive Schäden in Form von Hohlräumen im Binder (sog. Vakuolen), welche das Gesamtsystem weiter schwächen.

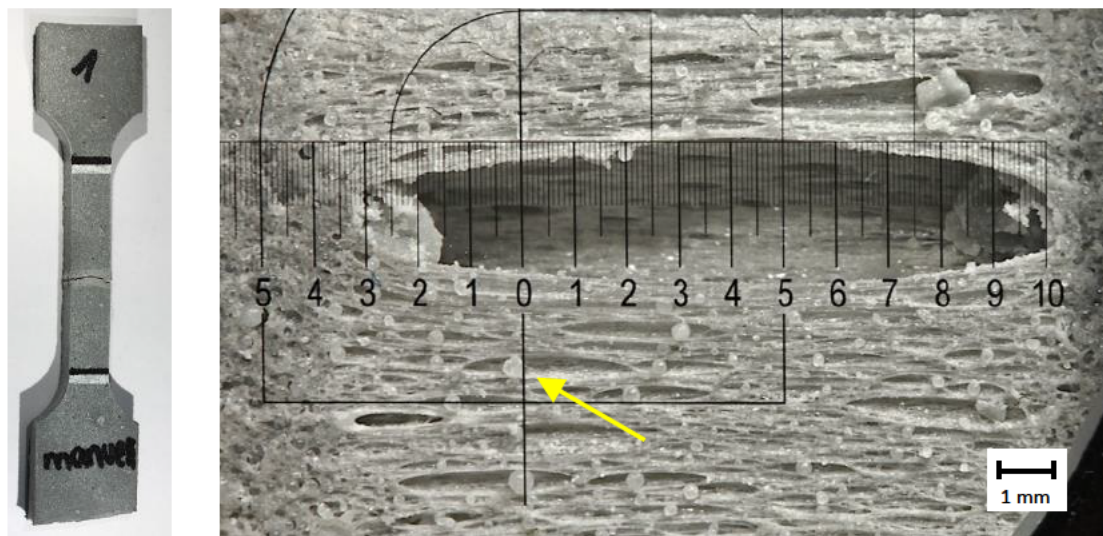


Abbildung 18: Zugversuchskörper eines ADN-Treibstoffs (links), Detail bei 30 % Dehnung, Zugbelastung horizontal (rechts)

In einem einsatztauglichen, APC-basierten Treibstoff mit guter Anbindung tritt Dewetting erst bei höheren Lasten und deutlich geringer ausgeprägt auf, die feste Anbindung der Partikel verstärkt vielmehr das Gesamtsystem. Zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ist ein funktionsfähiger Haftvermittler also unverzichtbar. Es sind bisher keine ADN-Festtreibstoffe mit ausreichenden mechanischen Eigenschaften bekannt. Dem Autor sind diverse Arbeitsgruppen bekannt, die sich intensiv mit der Suche nach einem funktionsfähigen Haftvermittler für ADN beschäftigen.

Aus Gründen der Geheimhaltung sind dazu keine Veröffentlichungen bekannt, es ist jedoch davon auszugehen, dass bisher keine Lösung für das Problem gefunden wurde. Zur Verwendung von klassischen Haftvermittlern (wie in Abbildung 11 gezeigt) mit ADN sind lediglich zwei Veröffentlichungen zugänglich: LANDSEM et al. beschreiben den erfolglosen Einsatz von NPBA^[41], BOHN et al. beschreiben die Unverträglichkeit zwischen ADN und HX-880.^[13]

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es einen genaueren Einblick in die ungewöhnlichen Oberflächeneigenschaften von ADN zu bekommen, mehr Erkenntnisse über das Zusammenspiel von ADN mit bekannten Haftvermittlern zu generieren, sowie schlussendlich ein funktionsfähiges Haftvermittlersystem für ADN-Partikel an Binderpolymere zu entwickeln. Die so entwickelten Bonding Agents sollen idealerweise folgende Vorgaben erfüllen:

1. **Verbesserung der mechanischen Eigenschaften** von ADN-Composit-Treibstoffen, um die für einen Einsatz geforderte Dehnfähigkeit von $> 20 \%$ bei $-40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sowie Zugfestigkeit von $> 0,5 \text{ N/mm}^2$ bei $+60 \text{ }^{\circ}\text{C}$ heranzukommen.
2. **Chemische Verträglichkeit** mit allen eingesetzten Komponenten
3. **Unkomplizierte Synthese** (max. drei Reaktionsschritte) aus leicht zugänglichen Materialien, die nicht als besonders regulierte Stoffe im Rahmen der REACH-Verordnung gelten

Wünschenswert wäre außerdem ein System, dass bei Verwendung **keine gasförmigen Spezies** freisetzt und bei dem nicht auf Quellen aus dem US-amerikanischen Markt zurückgegriffen werden muss. Als Basispolymer für die hier beschriebene Treibstoffentwicklung wurde ein energetisches Polymer festgelegt, aus Gründen der Geheimhaltung kann diese Komponente leider nicht offengelegt werden.

2.6 Herangehensweise

In einem ersten Schritt wurden bekannte, in APC-Treibstoffen funktionierende Haftvermittler beschafft und ihre Wirkung in ADN-Treibstoffen untersucht. Neben den mechanischen Eigenschaften spielen dabei auch die Verarbeitbarkeit (Misch- und Gießbarkeit), Sensitivität, Entzündungstemperatur und mögliche Unverträglichkeiten eine entscheidende Rolle.

Ein Kapitel der vorliegenden Arbeit befasst sich mit dem Design, der Synthese und Charakterisierung neuer, speziell auf ADN zugeschnittener Haftvermittlermoleküle und deren Einsatz in Treibstoffformulierungen.

Als alternatives Konzept zu einmischbaren Haftvermittlern ist ein Kapitel dem Design polymerer Haftvermittlercoatings gewidmet. Ausgehend von theoretischen Überlegungen wurde eine Familie an Polymeren hergestellt, charakterisiert und ADN-Partikel im Labormaßstab damit beschichtet. Durch Technikumsversuche an produktionsnahen Mischanlagen wurden Treibstoffproben hergestellt und detailliert auf die mechanischen Eigenschaften und Wechselwirkungen zwischen ADN und dem Binderpolymer untersucht.

Zur Ermittlung der Oberflächeneigenschaften von ADN wurde durch Kontaktwinkelmessungen die freie Oberflächenenergie verschiedener physikalischer Formen von ADN sowie der im vorigen Kapitel hergestellten, beschichteten Partikel ermittelt. Aus umfangreichen Messreihen können die so bestimmten Werte rechnerisch mit der Oberflächenspannung einiger Polymersysteme verglichen und die Wechselwirkungsenergie für Benetzung, Adhäsion etc. berechnet werden. Die so ermittelten Daten werden dem experimentell gefunden Verhalten in Bezug auf Viskosität, Anhaftung und mechanischer Eigenschaften gegenübergestellt.

2.7 Literaturverzeichnis

- [1] A. W. Crosby, *Throwing Fire: Projectile Technology Through History*, Cambridge University Press, **2002**.
- [2] M. H. A. Grassauer, N. Firschauf, T. Bartusch, *Method and device for generating alfvén waves*, Patent WO2005027142A1, WO2005027142A1, Deutschland **2005**
- [3] Y. K. Bae, *Physics Procedia* **2012**, 38, 253-279.
- [4] M. J. L. Turner, *Rocket and Spacecraft Propulsion: Principles, Practice And New Developments*, Springer, **2005**.
- [5] A. Davenas, *Solid Rocket Propulsion Technology*, Elsevier Science, **2012**.
- [6] G. P. Sutton, O. Biblarz, *Rocket Propulsion Elements*, 9th ed., Wiley, **2016**.
- [7] R. E. Bilstein, U. S. N. Aeronautics, S. Administration, N. Aeronautics, S. A. Staff, U. S. N. Aeronautics, S. A. H. Office, *Stages to Saturn: A Technological History of the Apollo/Saturn Launch Vehicles*, National Aeronautics and Space Administration, NASA History Office, **1996**.
- [8] T. M. Klapötke, *Chemistry of High-Energy Materials*, 5th ed., De Gruyter, **2019**.
- [9] N. Kubota, *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion*, 2nd ed., Wiley, **2015**.
- [10] R. S. Fry, *Journal of Propulsion and Power* **2004**, 20, 27-58.
- [11] M. A. Bohn, *NC-based energetic materials - stability, decomposition and ageing, Nitrocellulose - Supply, Ageing and Characterization*, Aldermaston, England, **2007**
- [12] T. Keicher, W. Kuglstatter, S. Eisele, T. Wetzel, H. Krause, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2009**, 34, 210-217.
- [13] L. T. De Luca, T. Shimada, V. P. Sinditskii, M. Calabro, *Chemical Rocket Propulsion: A Comprehensive Survey of Energetic Materials*, Springer International Publishing, **2016**.
- [14] *Substance Evaluation Conclusion as required by REACH Article 48 and evaluation report for ammonium perchlorate*, European Chemical Agency (ECHA), **2016**
- [15] H. G. Frumkin, J.L., *Toxicological Profile For Perchlorates*, U.S. Department of health and human services, **2008**
- [16] T. W. Dreschel, C. R. Hall, *Environmental Management* **1990**, 14, 501.
- [17] G. L. Pellett, D. I. Sebach, R. J. Bendura, D. E. Wornom, *Journal of the Air Pollution Control Association* **1983**, 33, 304-311.

2 Einleitung

- [18] D. Trache, T. M. Klapötke, L. Maiz, M. Abd-Elghany, L. T. DeLuca, *Green Chemistry* **2017**, *19*, 4711-4736.
- [19] T. L. Deschner, Eirik A.; Kristensen, Tor Erik; Jensen, Tomas Lunde, Unneberg, Erik, in *IMEMTS*, Portland, Oregon, USA, **2018**.
- [20] P. Jacob, in *NATO specialists' meeting on advanced rocket performance life and disposal*, Aalborg, Dänemark, **2002**.
- [21] A. Théorêt, C. Sandorfy, *Canadian Journal of Chemistry* **2011**, *42*, 57-62.
- [22] J.-H. Kim, *Journal of Chemical Engineering of Japan - J CHEM ENG JPN* **1997**, *30*, 336-338.
- [23] T. M. Klapötke, *Energetic Materials Encyclopedia*, De Gruyter, **2018**.
- [24] http://wiki.polymerservice-merseburg.de/index.php/Servohydraulische_Pr%C3%BCfmaschine, aufgerufen am 06.02.2020
- [25] A. E. Oberth, R. S. Bruenner, *Bonding agents for polyurethane*, Patent US4000023A,US4000023A, Aerojet Rocketdyne Inc, USA **1968**
- [26] B. M. Broline, *Acylaziridine Reactivity in the Liner and Propellant Environments*, Boeing Areospace Co., **1985**
- [27] C. A. Williams, *Investigation into the interaction of Dantocol in polymer bonded explosives and bonding agent development*, Ph.D. thesis, Flinders Universtiy (Adelaide, Australia), **2015**.
- [28] E. Landsem, T. L. Jensen, F. K. Hansen, E. Unneberg, T. E. Kristensen, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2012**, *37*, 581-591.
- [29] O. A. Luk'yanov, V. A. Tartakovsky, in *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics*, **2000**, pp. 207-220.
- [30] J. C. Bottaro, R. J. Schmitt, P. E. Penwell, D. S. Ross, *Dinitramide salts and method of making same*, Patent US5254324A, SRI International Inc., USA **1990**
- [31] A. P. Vandel', A. A. Lobanova, V. S. Loginova, *Russian Journal of Applied Chemistry* **2009**, *82*, 1763.
- [32] R. Gilardi, J. Flippen-Anderson, C. George, R. J. Butcher, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 9411-9416.
- [33] M. Rahm, T. Brinck, *Chemical Communications* **2009**, 2896-2898.
- [34] M. Rahm, E. Tyrode, T. Brinck, C. M. Johnson, *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 10588-10596.
- [35] A. N. Pavlov, V. N. Grebennikov, L. D. Nazina, G. M. Nazin, G. B. Manelis, *Russian Chemical Bulletin* **1999**, *48*, 50-54.

- [36] A. Pettersson, B. Brandner, H. Östmark, *Decomposition Studies: Solid and Liquid Phase Decomposition of ADN*, FOI - Swedish Defence Research Agency, **2006**
- [37] N. Wingborg, M. Skarstind, M. Sjöblom, A. Lindborg, M. Brantlind, S. E. J. Johansson, M. Liljedahl, J. Kjellberg, *GRAIL: Green Solid Propellants for Launchers*, TH EUROPEAN CONFERENCE FOR AERONAUTICS AND SPACE SCIENCES (EUCASS), Milan, Italy, **2017**
- [38] S. Ek, J. Johansson, M. Skarstind, in *44th International Pyrotechnics Seminar*, Tours, Frankreich, **2019**, pp. 66-70.
- [39] M. Negri, L. Grund, *Replacement of Hydrazine: Overview and First Results of the H2020 Project Rheform*, 6th European Conference for Aeronautics and Space Sciences, Krakau, Polen, **2015**
- [40] I. Fuhr, *Crystallization of the energetic oxidizer salt ammonium dinitramide: Theoretical and experimental considerations*, Ph.D. thesis, Martin-Luther-Universität (Halle-Wittenberg), **2008**.
- [41] E. Landsem, T. L. Jensen, F. K. Hansen, E. Unneberg, T. E. Kristensen, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2012**, 37, 691-698.
- [42] P. Kumar, *Defence Technology* **2018**, 14, 661-673.
- [43] M. Y. Nagamachi, J. I. S. Oliveira, A. M. Kawamoto, R. d. C. L. Dutra, *Journal of Aerospace Technology and Management* **2009**, 1, 153-160.
- [44] S. Torry, M. Williamson, D. Fossey, D. Tod, in *IMEMTS*, San Diego, USA, **2013**.
- [45] A. Imiolek, V. Weiser, F. Locatelli, C. Tagliabue, V. Gettwert, in *International Annual ICT Conference*, Karlsruhe, Deutschland, **2018**.

3 Monomere Haftvermittler

"Ich habe gelernt, dass der Weg des Fortschritts
weder kurz noch unbeschwerlich ist."

Marie Curie (1867 – 1934)

3.1 Untersuchung von kommerziell erhältlichen Substanzen

3.1.1 Basisformulierung

Für die Untersuchung verschiedener kommerziell erhältlicher Bonding Agents wurde eine Basisformulierung ohne Haftvermittler festgelegt und daraus ein Treibstoff hergestellt. Die Formulierung ist in Tabelle 2 gezeigt:

Tabelle 2: Rezeptur der Basisformulierung

Komponente	Massen-%
Präpolymer, OH-terminiert	10
Härter (Isocyanate)	10
ADN Prills, 200 µm	10
ADN, 10 µm	10
Diphenylamin*	10
Additive#	10
NCO/OH	10
Bindergehalt	10

* Stabilisator | # Härtungskatalysatoren etc.

Die Herstellung erfolgte nach dem in Anhang 8.1 beschriebenen Verfahren und ist in Abbildung 19 abgebildet. Der Treibstoff war nach 7 Tagen vollständig ausgehärtet.



Abbildung 19: Referenztreibstoff am Mischende (links), beim Gießen (mitte), nach Aushärtung (rechts)

3.1.2 Acylaziridin-Derivate

Die Familie der aromatischen Acylaziridinderivate ist eine häufig verwendete Substanzklasse in der Herstellung von Composit-Raketentreibstoffen. Die reaktive Aziridineinheit kann unter Ringöffnung von Carbonsäuren angegriffen werden, weswegen Acylaziridine früher viel als Quervernetzer für carboxy-terminierte Polymere wie Polybutadien-acrylnitril (PBAN) oder Carboxy-terminiertes Polybutadien (CTPB) verwendet wurden. Eine bis heute viel genutzte Anwendung ist jedoch als Bonding Agent: Bei Zugabe in klassische APC/HPTB-Formulierungen löst sich das Acylaziridin im Binderpolymer auf und lagert sich an der Oberfläche der APC-Partikel an. Die Wirkungsweise von Acylaziridinen ist nicht eindeutig geklärt - sicher ist, dass es an der Oberfläche der APC-Partikel zu Ringöffnungsprozessen am Aziridin kommt. Plausibel ist bspw., dass eine Homopolymerisation stattfindet und eine feste Polymerhülle um die APC-Partikel ausgebildet wird. Ebenso ist es möglich, dass eine Reaktion mit den primären Alkoholen des eingesetzten Binders stattfindet und durch polare Wechselwirkungen intensive Anhaftung zwischen Polymer und Feststoff entsteht, wie bspw. von HORI postuliert^[46] (siehe Abbildung 20).

Die am häufigsten verwendeten Verbindungen sind 1,1'-(1,3-Phenylendicarbonyl)-bis(2-methylaziridin) (HX-752, **1**) und 1,3,5-tris((2-Ethyl-aziridinyl)-carbonyl)-benzol (HX-868, **2**).

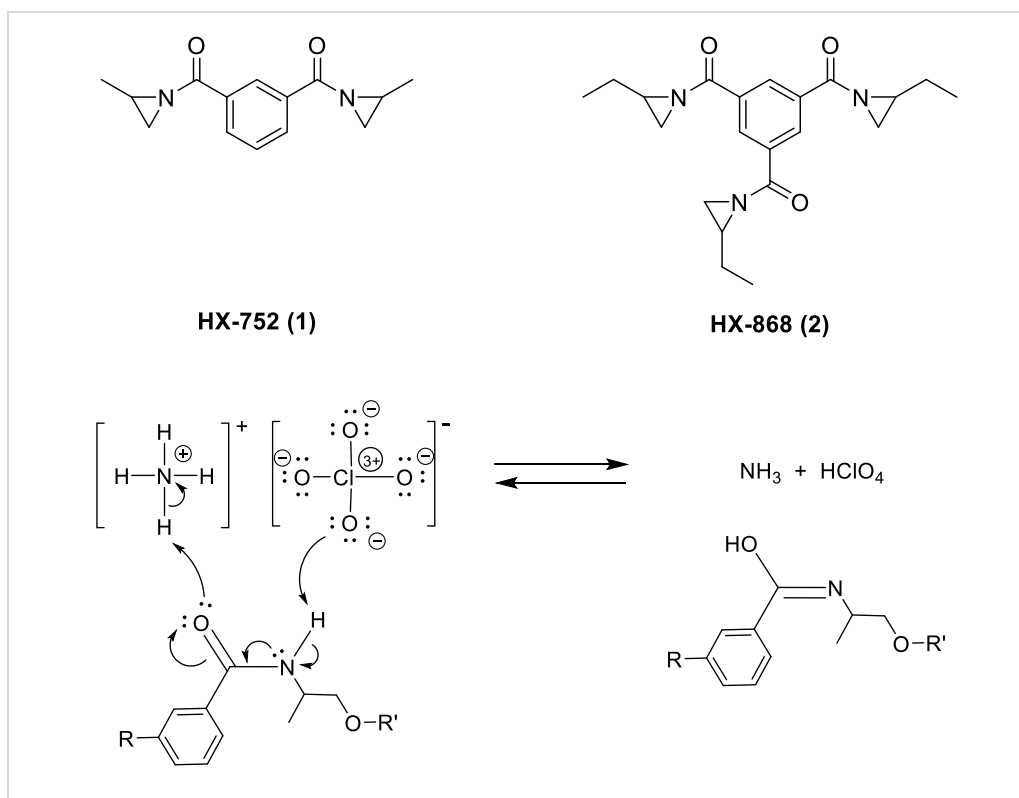
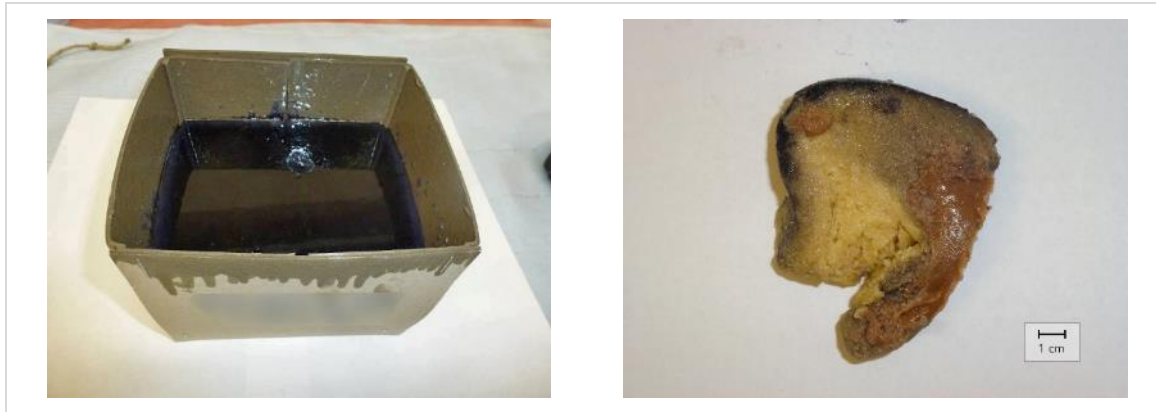


Abbildung 20: Struktur und postulierte Wirkungsweise^[46] von Acylaziridinen

Zur Untersuchung der Wirkungsweise von Acylazirinen mit ADN wurde HX-868 ausgewählt und mit einem Gehalt von 0,1 % zur Vormischung der Basis-Treibstoffmischung hinzugefügt, die Ansatzgröße betrug 2 kg. Im Verlauf des Einmischens wurde eine zunehmende Verfärbung des Treibstoffs deutlich: Während die Basisformulierung im Verlauf von Mischen und Aushärten farblos bleibt, war beim Einsatz von HX-868 bereits am Mischende eine deutlich gelbliche Färbung der Treibstoffmasse zu beobachten. In den ersten Tagen der Aushärtung wurde die Verfärbung deutlich intensiver und wechselte von orange-gelb über dunkelgrün schließlich zu blau-schwarz. Der Verfärbungsprozess war an der Oberfläche stärker ausgeprägt als im Inneren des Probenkörpers; der Treibstoff wurde auch nach 10 Tagen nicht fest, sondern blieb eine hochviskose, teigige Masse (Abbildung 21).

3 Monomere Haftvermittler



*Abbildung 21: Treibstoffprobe mit HX-868 nach 4 Tagen Härtung.
Wertekasten (links) und Teilstück (rechts)*

Offensichtlich liegt in der entsprechenden Formulierung eine Unverträglichkeit zwischen ADN und HX-868 vor. Das in der untersuchten Formulierung eingesetzte Diphenylamin ist dafür bekannt, von diversen Spezies nitriert zu werden. Durch Ein- und Mehrfachnitrierung an verschiedenen Positionen im aromatischen System entstehen dabei intensive Farbstoffe. Der beobachtete Farbverlauf farblos → gelb → orange → dunkelgrün → blau/schwarz ist dabei typisch für die schrittweise Nitrierung von DPA.^[47] Im hier untersuchten System zerfällt anscheinend das ADN durch ungewollte Nebenreaktion, die typischen Zerfallsprodukte von ADN können dann DPA nitrieren.

Zum Überprüfen dieser Annahme wurden fünf Kleinansätze à 50 g von Hand angemischt; Die Zusammensetzung entsprach dabei jeweils der oben beschriebenen Formulierung, wobei teilweise Komponenten weggelassen bzw. getauscht wurden. Zusätzlich wurde in einer Probe durch Zugabe einer Base das saure Milieu des Treibstoffs abgemildert (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Probenprogramm zur Unverträglichkeit von HX-868

Probe	Änderung	Härtung	Verfärbung
1	Wechsel des Isocyanats	keine	grün
2	ohne HX-868	gut	farblos
3	+0,5 % CaO	schlecht	schwach gelb
4	Wechsel des Härtungskatalysators	keine	dunkelgrün
5	ohne DPA	keine	orange-gelb

Alle Proben mit HX-868 zeigten sehr schlechte oder gar keine Aushärtung des Treibstoffs. Eine Änderung der verwendeten Isocyanate oder Härtungskatalysatoren hat keinen Einfluss auf die Verträglichkeit des Gesamtsystems. Wird Calciumoxid als Base zugegeben, ist die farbgebende Reaktionskaskade an DPA anscheinend verlangsamt - trotz dessen härtet das Gesamtsystem nicht richtig aus, sondern bleibt gelförmig. Wird DPA aus der Formulierung entfernt, zeigt der Treibstoff ebenfalls massive Härtungsstörungen. Auch hier tritt eine Verfärbung der Mischung auf, die aber orange-gelb ist und wahrscheinlich auf Nebenreaktionen der ADN-Zersetzungsprodukte mit anderen Treibstoffkomponenten zurückzuführen ist. (Fotos der Proben in Abbildung 22). Die Ursache der Nebenreaktion ist Gegenstand weiterer Untersuchungen, möglicherweise findet an der Oberfläche zunächst eine Wechselwirkung ähnlich der von HORI für APC beschriebenen statt. Vermutlich wird dabei das Dinitramid-Anion protoniert, was einen Zerfallsmechanismus im Dinitramidanion auslöst wie er auch für den ADN-Zerfall im sauren Milieu von LÖBBECKE et al. beschrieben wird.^[48] Gestützt wird diese Vermutung durch das deutlich schwächer ausgeprägte Zersetzungsverhalten, wenn eine starke Base zugegeben wird (Probe 3).

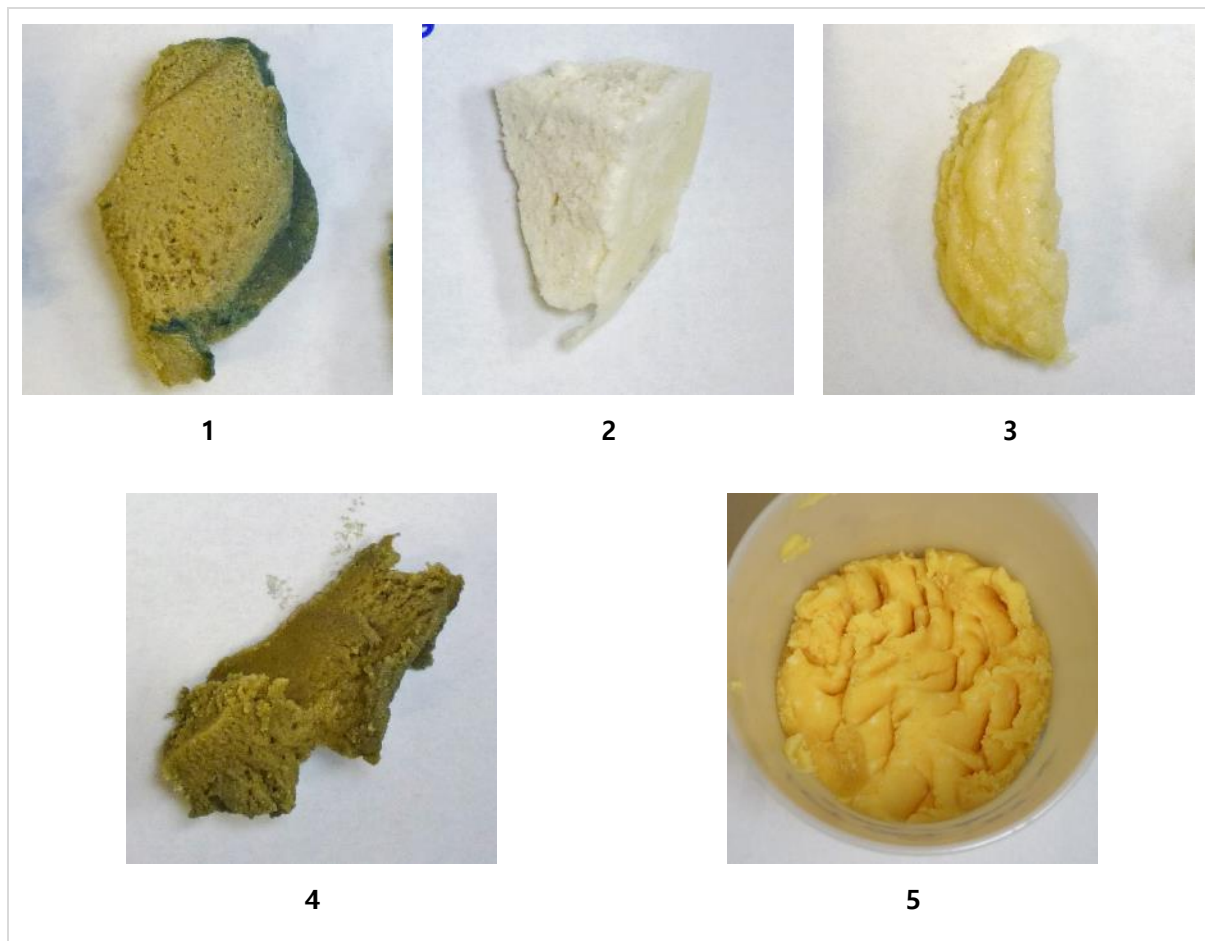


Abbildung 22: Treibstoffproben nach Aushärtung. Bezeichnung siehe Tabelle 3

Aus den Versuchsergebnissen zeigt sich eindeutig, dass ADN mit Acylaziridinen wie HX-868 nicht kompatibel ist, auf weitere Untersuchungen ähnlicher Derivate wurde daher verzichtet.

3.1.3 Tetraethylenpentamin-basierte Derivate

Der wohl am häufigsten verwendete Haftvermittler für APC-basierte Treibstoffe ist HX-878 (Handelsname *Tepanol*). Die in Kapitel 2.3.3.4 kurz beschriebene Substanz ist genau genommen eine Mischung diverser Produkte aus der Kondensationsreaktion von Tetraethylenpentamin, Acrylnitril und Glycidol. Im Gegensatz zu Acylaziridinderivaten setzt es bei Kontakt mit Ammoniumsalzen Ammoniak frei, der durch intensives Kneten unter Vakuum aus der Treibstoffmischung entfernt werden muss. Verbleibt noch Ammoniak in der Mischung, entstehen im fertigen Treibstoff Gasblasen, zudem wird das zugegebene Isocyanat von Ammoniak abgefangen und kann nicht mehr zur eigentlichen Polymerisation beitragen. Zusätzlich kann es vorkommen, dass die Viskosität der

Treibstoffmischung beim Einsatz von Tepanol massiv ansteigt. Die Ursache dafür sind wahrscheinlich verschiedene Oberflächenphänomene; Durch die Ausbildung einer Tepanol-Schicht auf den APC-Partikeln wird die Benetzbarkeit der Partikel stark verschlechtert.^[49]

Im vorliegenden Versuch wurde ein 2 kg Treibstoffansatz mit Basisrezeptur (siehe Tabelle 2) hergestellt, bei dem zusätzlich noch 0,2 % HX-878 in die Vormischung gegeben wurden.



Abbildung 23: Treibstoffansatz mit HX-878 nach ADN-Zugabe

Direkt nach Zugabe der ADN-Partikel in die Treibstoffmischung war ein intensiver Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar. Die Treibstoffmischung war kurz nach Einmischen der grobkörnigen ADN-Fraktion hochviskos, nach Zugabe des Feinkornanteils wurde die Formulierung zu einer trockenen, sandigen Masse (siehe Abbildung 23). Auch nach längerem Kneten und Einmischen des Härters war keine Verbesserung der Mischbarkeit oder Viskosität zu bemerken, der Treibstoff behielt eine Konsistenz wie leicht angefeuchteter Sand. In Anbetracht der miserablen Verarbeitbarkeit wurde der Ansatz verworfen.

Mutmaßlich tritt beim Einsatz von HX-878 mit ADN ähnlich wie bei APC eine deutliche Veränderung der Oberflächeneigenschaften auf, wodurch die Benetzbarkeit der Partikel stark beeinträchtigt wird. Während dieses Phänomen im System „APC – HTPB“ beherrschbar ist, wird die Konsistenz im Fall von „ADN - Polares Bindersystem“ so stark verschlechtert, dass nicht ansatzweise ein fließfähiger, kompakter Treibstoff erhalten werden kann. Möglicherweise wird die freie Oberflächenenergie im Fall von ADN dabei so stark reduziert, dass die freie Benetzungsenthalpie in Kombination mit dem Binder positive Werte annimmt und eine Benetzung thermodynamisch ungünstig wird (siehe

3 Monomere Haftvermittler

Abschnitt 6.5). Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass Tetraethylenpentamin-Derivate wie HX-878 für den Einsatz in ADN-basierten Treibstoffen mit polarem Bindersystemen ungeeignet sind.

3.1.4 *N,N*-bis(2-Hydroxyethyl)glycolamid – HX-880

Das auch als BHEGA oder unter dem Kürzel HX-880 bekannte *N,N*-bis(2-Hydroxyethyl)-glycolamid ist in Abbildung 11 gezeigt. In APC-basierten Treibstoffen kann es die Viskosität und Anhaftung der Partikel verbessern, in kommerziellen Systemen ist die Verwendung jedoch selten anzutreffen. Zum detaillierten Wirkungsmechanismus von BHEGA kann nur spekuliert werden, wahrscheinlich basieren die Wechselwirkungen zwischen Glycolamid und APC auf Wasserstoffbrückenbindungen und/oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen.

Wie in den vorigen Experimenten wurde ein Treibstoffansatz auf Basis der Rezeptur aus Tabelle 2 durchgeführt, die zusätzlich 0,15 % HX-880 in der Vormischung enthielt. Der Treibstoff ließ sich gut mischen und gießen, die Endhärte war nach 8 Tagen erreicht. Eine Verfärbung wurde nicht beobachtet.

Anscheinend findet während der Aushärtung eine Nebenreaktion statt, bei der Gase freigesetzt werden. Im fertigen Treibstoff macht sich das durch gleichmäßig verteilte, kleine Blasen (sog. Lunker) bemerkbar. Diese Blasen reduzieren die (Leistungs-)Dichte der Formulierung und sind darüber hinaus eine Schwachstelle bei mechanischer Belastung. Auch stellen Lunker und Fehlstellen in einem Composit-Treibstoff ein Sicherheitsrisiko dar, weil die Gasblasen speziell bei hochdynamischer Belastung (z.B. durch Schlag oder Druckwellen) als Hot Spot und Initiierungspunkt zur Deflagration/Detonation dienen.

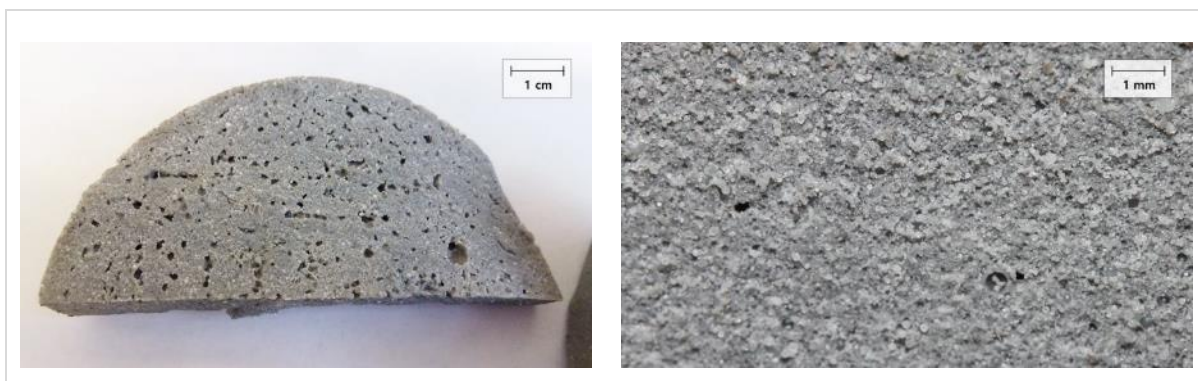


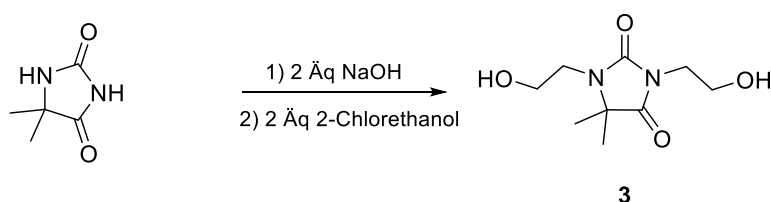
Abbildung 24: Blasenbildung beim Einsatz von HX-880 (erster Ansatz links, zweiter Ansatz rechts)

Die Ursache für die Blasenbildung während dem Aushärten konnte nicht gefunden werden, denkbar ist die Freisetzung von CO_2 , nitrosen Gasen oder Ammoniak durch Nebenreaktionen mit ADN oder den verwendeten Isocyanaten. Es wurde daher ein zweiter Versuch mit geringerem Gehalt (0,1 %) an HX-880 durchgeführt. Die Blasenbildung war dabei deutlich reduziert, komplett verhindert werden konnte die Entstehung von Lunkern jedoch nicht. (siehe Abbildung 24).

3.1.5 Dantocol DHE

1,3-Dihydroxyethyl-5,5-Dimethylhydantoin, Trivialname Dantocol DHE, ist in Abbildung 11 gezeigt. Das Hydantoinderivat zeigt durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen eine intensive Wechselwirkung mit cyclischen Nitraminen wie RDX, HMX oder CL-20, zugleich wird das Molekül durch primäre Alkohole in das Bindernetzwerk eingebaut und erhöht die Vernetzungsdichte rund um die kristallinen Füllstoffe.^[27]

Dantocol DHE (**3**) wurde aus Dihydroxyethylhydantoin durch Deprotonierung mit NaOH und Alkylierung mit 2-Chlorethanol in Wasser hergestellt:



3 Monomere Haftvermittler

Nach der Reaktion wird das Produkt aus dem entstehenden NaCl-Niederschlag durch Extraktion mit Aceton erhalten. Die Substanz wurde mit einer Ausbeute von 89 % erhalten. Das ^1H -Spektrum ist in Abbildung 25 gezeigt.

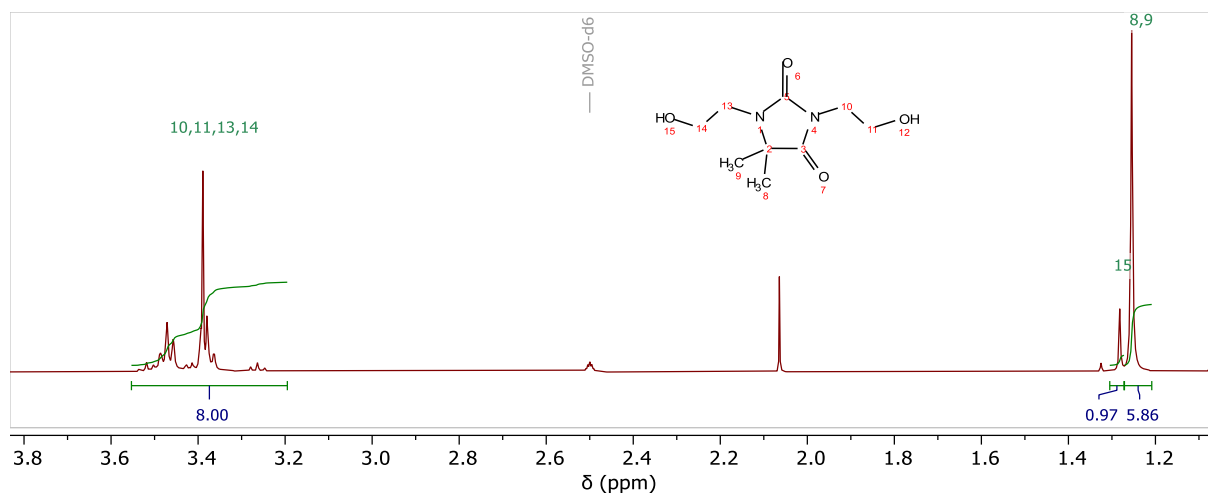


Abbildung 25: ^1H -NMR-Spektrum von **3**, aufgenommen in DMSO-d_6

Der Peak bei 2,07 ppm stammt von restlichem Aceton, das auch nach 4 Stunden Trocknen am Ölpumpenvakuum noch zu 2 % enthalten ist. Es wurde entschieden, die Substanz ohne weitere Aufreinigung zu verwenden, da die minimale Menge Aceton (der Haftvermittler selbst wird nur mit einem Gehalt von 0,2 % eingesetzt) in der Vormischung keinen negativen Einfluss auf den Treibstoff hat und höchstwahrscheinlich während der Vormischung im Vakuum bei erhöhter Temperatur entfernt wird.

Analog zu den vorangegangenen Versuchen wurde eine Treibstoffmischung analog zur Formulierung in Tabelle 2 mit 2 kg Ansatzgröße hergestellt, in die Vormischung wurden zusätzlich 0,2 % des zuvor synthetisierten **3** gegeben. Der Treibstoff zeigte eine gute Verarbeitbarkeit, die Misch- und Gießeigenschaften waren unauffällig. Es wurde keine Verfärbung, Gasentwicklung oder anderen Auffälligkeiten beobachtet, die Mischung war nach 8 Tagen ausgehärtet.

3.2 Zugversuche mit kommerziellen Haftvermittlern

Die im Vorfeld beschriebenen Treibstoffproben wurden in 12 mm dicke Scheiben geschnitten und daraus Zugversuchskörper in JANNAF-Geometrie (siehe Anhang 0) gestanzt. Von jedem Treibstoff wurden 4 Proben bei je -40, 20 und 60 °C mit einer Zuggeschwindigkeit von 50 mm/min gezogen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Da die Videoauswertung bei den Proben von Dantocol DHE bei 60 °C massive Probleme verursachte, wurden von allen Proben die Messerwerte dieser Temperatur aus der Auswertung des klassischen Traversenwegs verglichen. In Abbildung 26 sind repräsentative Messkurven jeder Messreihe dargestellt.

Tabelle 4: Mechanische Eigenschaften der Treibstoffe mit kommerziellen Haftvermittlern

Temperatur		Referenz	Dantocol DHE	HX-880
60 °C	σ_{\max} [MPa]	0,28	0,10	0,27
	ε bei σ_{\max} [%]	44,91	19,71	20,43
20 °C	σ_{\max} [MPa]	0,55	0,39	0,64
	ε bei σ_{\max} [%]	5,15	24,46	6,84
-40 °C #	σ_{\max} [MPa]	2,23	2,59	3,94
	ε bei σ_{\max} [%]	8,62	10,35	13,98

* Traversendaten, # Daten aus Videoauswertung

Beim Vergleich von Messwerten und Kurvenverlauf zeigt sich, dass Dantocol DHE eher einen negativen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat: Bei 20 °C und 60 °C ist die Zugfestigkeit im Vergleich der Referenz deutlich reduziert, auch löst sich das Binderpolymer deutlich früher vom Füllstoff ab (erkennbar am früheren Beginn des nichtlinearen Verhaltens der Messkurve). Bei Tieftemperatur werden Zugfestigkeit und Dehnbarkeit minimal verbessert. Über den gesamten Temperaturbereich zeigen die Proben jedoch das typische Verhalten eines Composites mit schlecht angebundenen Füllstoffen: Die Zugversuchskurve durchläuft dabei ein Maximum, fällt ab und die Probe lässt sich bis zum Bruch noch deutlich weiter dehnen. Speziell bei hohen Temperaturen ist der Treibstoff mit Dantocol DHE dabei noch schlechter als die Referenz.

3 Monomere Haftvermittler

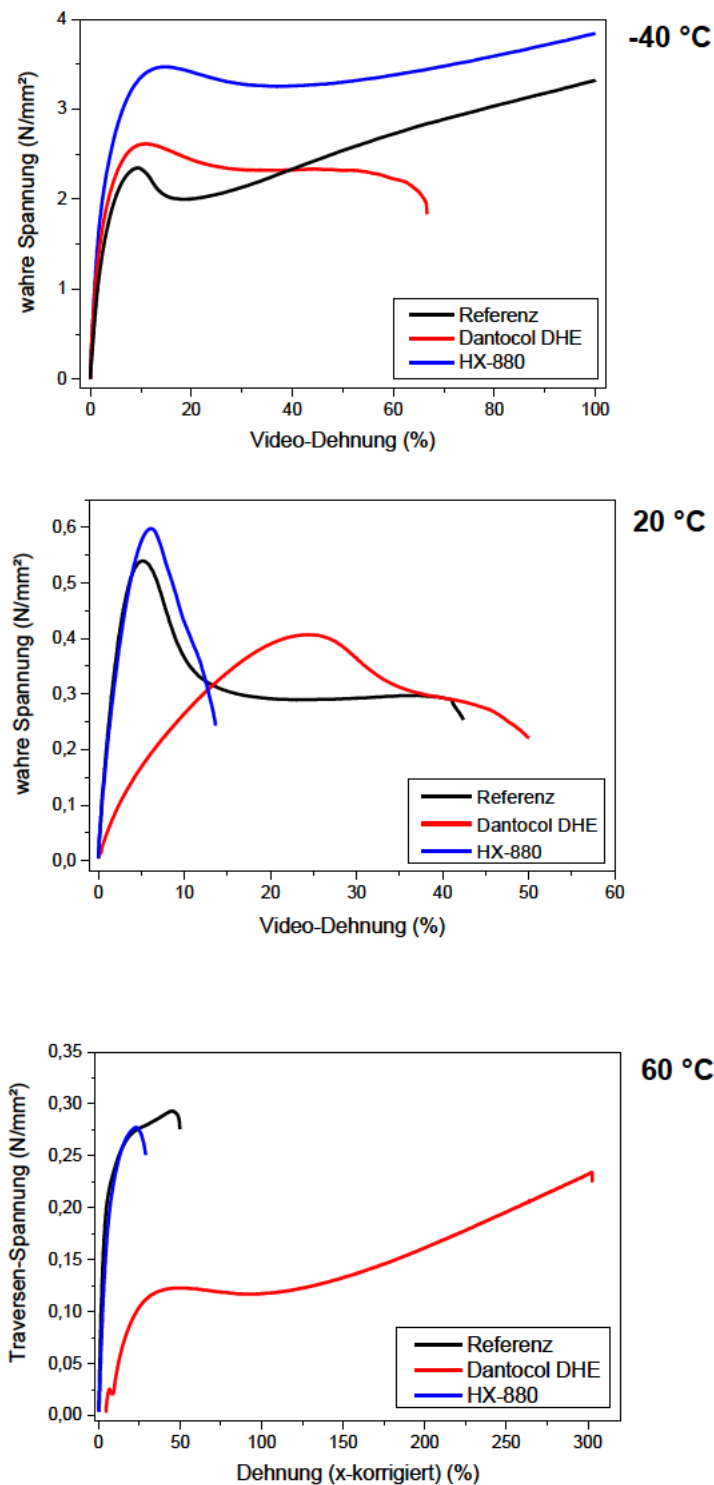


Abbildung 26: Zugversuchskurven der Treibstoffe mit kommerziellen Haftvermittlern

Beim Einsatz von HX-880 werden Dehnbarkeit und Zugfestigkeit zumindest im Tieftemperaturbereich etwas gesteigert, bei 20 und 60 °C ist jedoch kein signifikanter Unterschied erkennbar. Auch hier weist der Kurvenverlauf auf nur mäßig angebundene Partikel hin (Vergleiche den Kurvenverlauf in Abbildung 12).

Sowohl HX-880 als auch Dantocol DHE zeigen wenig bis keine Wirkung als Haftvermittler in den vorliegenden ADN-Treibstoffen. Die Ursache dafür kann nicht eindeutig geklärt werden, vermutlich sind zwei Effekte dafür verantwortlich:

- Beim klassischen Anwendungsfall der Haftvermittler Dantocol DHE und HX-880 wird ein Füllstoff im sehr unpolaren Polymer HTPB verwendet. Die Haftvermittler lösen sich während der Herstellung nur mäßig im flüssigen HTPB und haben durch ihre eigene Polarität und/oder intensive Lewis Säure-Base-Wechselwirkungen ein großes Bestreben, sich auf der Oberfläche von kristallinen Feststoffen wie APC, RDX o.Ä. anzulagern. ADN wird aber üblicherweise in polaren Bindersystemen wie Polyethern (z.B. GAP) verwendet – hier sind die Moleküle der verwendeten Haftvermittler deutlich besser solvatisiert, das Bestreben zur Anlagerung an die Füllstoffoberfläche ist dadurch erheblich verringert. Wahrscheinlich liegen die Moleküle von Hydantoin und Glycolamid zum überwiegenden Teil frei verteilt im Binder vor. Zwar könnte man durch Einsatz deutlich größerer Mengen an Haftvermittler eine bessere Anlagerung an die Oberfläche erreichen, die für eine gute Aushärtung notwendige Menge an Isocyanat würde durch die niedermolekularen Alkohole jedoch massiv ansteigen. Das gesamte Polymersystem würde dann deutlich kristalliner, steifer und letztendlich zu spröde um als Composit-Treibstoff verwendbar zu sein.
- Analog treten wahrscheinlich wenig Wechselwirkungen zwischen ADN und den verwendeten Haftvermittlern auf. Speziell Dantocol DHE ist für die Verwendung mit cyclischen Nitraminen wie RDX oder HMX optimiert, die als Neutralverbindung vorliegen. ADN als ionische Verbindung weist unter anderem deutlich abweichende Lewis-Säure-Base- und Dipol-Charakteristika auf, welche allem Anschein nach nicht zur gewünschten Wechselwirkung mit Dantocol DHE führen und die mechanischen Eigenschaften eher verschlechtern. HX-880 funktioniert mit dem ionischen Ammoniumperchlorat und zeigt in Verbindung mit ADN zumindest in Teilen eine leichte Verbesserung der mechanischen Eigenschaften.

3.3 Synthese neuer Haftvermittler

3.3.1 Hydantoin-basiert

Parallel zur Synthese von Dantocol DHE (Abschnitt 3.1.5) wurden weitere Dimethylhydantoin-derivate als mögliche Haftvermittlersubstrate hergestellt.

3.3.1.1 Hydroxyethyl-5,5-Dimethylhydantoin

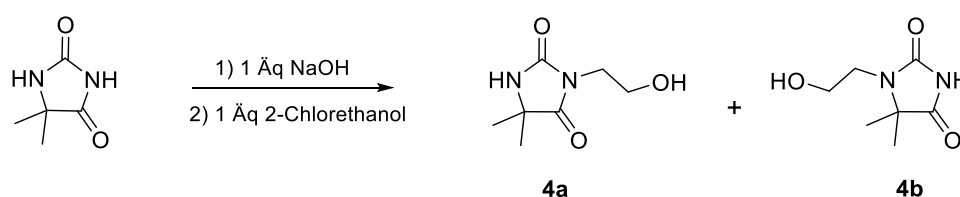


Abbildung 27: Synthese von Hydroxyethyl-5,5-Dimethylhydantoin

Um die Isomere **4a** und **4b** herzustellen, wurde die Alkylierung der Ausgangsverbindung Dimethylhydantoin mit je einem Äquivalent Natronlauge und 2-Chlorethanol versetzt. Durch die Ausbildung einer Resonanzstruktur der einfach deprotonierten Verbindung und anschließende Alkylierung entsteht das entsprechende Produktgemisch. Beide Isomere sollten theoretisch eine starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit der N-NO₂ Struktureinheit in ADN aufweisen und über die Alkoholfunktion in das Binderpolymer angebunden werden können. **4a** und **b** wurden im gleichen Verfahren wie das disubstituierte **3** hergestellt, nach 10 Stunden Trocknen am Hochvakuum erhält man das Isomerengemisch als farbloses Öl mit einer Ausbeute von 99 %. Löst man das entstandene Isomerengemisch in Aceton und gibt ADN hinzu, ist keine Ammoniak-Entwicklung festzustellen.

In Abbildung 28 ist das ¹H-NMR-Spektrum der Reaktionsprodukte abgebildet. Die Zuordnung der Signale zur den jeweiligen Protonen erfolgte analog zum Vorgehen von Li et al.^[50-51]. Die beiden Signalgruppen bei $\delta = 3,51 - 3,35$ ppm lassen sich durch komplexe Wechselwirkungen nicht eindeutig den Methylenprotonen N-CH₂ aus einem bestimmten Isomer zuordnen. Deutlich erkennbar sind dagegen die unterschiedlichen Signale der Methyl-Protonen, die im Fall von **4a** bei 1,26 und **4b** bei 1,24 ppm liegen. Rechnet man die Integrale gegeneinander auf, ergibt sich ein Isomerenverhältnis **4a** zu **4b** von 2:1.

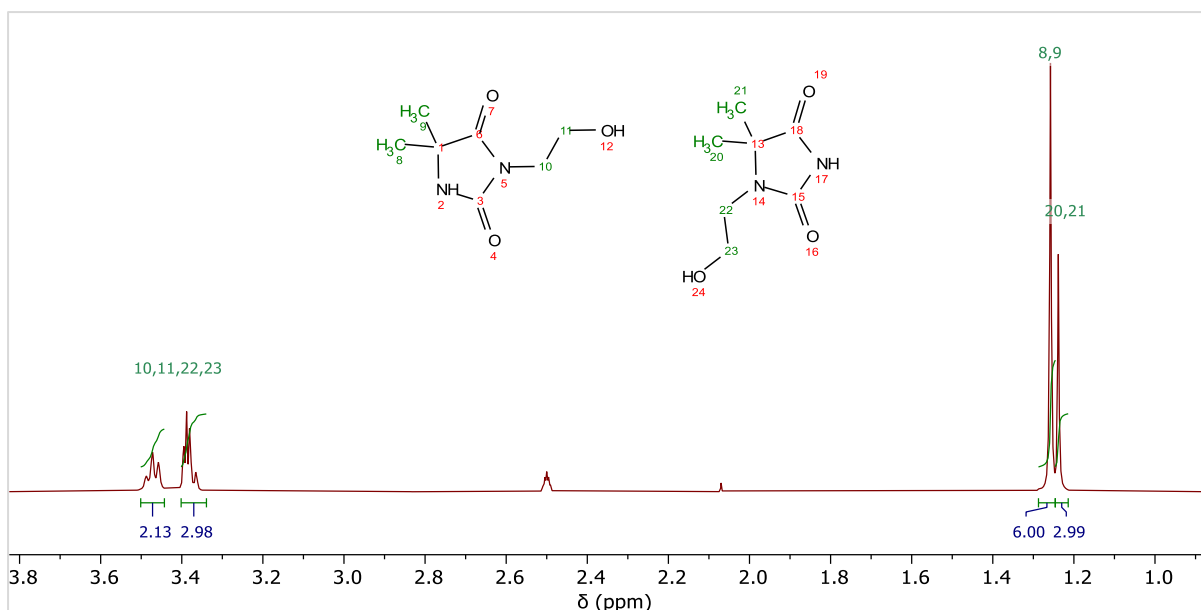


Abbildung 28: ^1H -NMR Spektrum von **4a/b**

Auf Basis der in der Zwischenzeit gewonnenen Erkenntnisse zur Wirksamkeit von monomeren Haftvermittlern in polaren Bindersystemen wurde aus Zeit- und Kostengründen auf einen Versuchsansatz im Modelltreibstoff verzichtet.

3.3.1.2 Mono- und Dimethyloxiran-substituierte Derivate

Ein alternativer Ansatz für Hydantoin-basierte Haftvermittler war die Überlegung, durch polymerisierbare Seitenketten eine ähnliche Wirkungsweise wie die von Acylaziridinen mit APC zu erreichen. Nach der gefundenen Inkompatibilität von ADN mit Acylaziridinen wurden dafür Oxirane ausgewählt. Ziel sollte sein, dass sich die entsprechenden Substanzen während der Mischphase des Treibstoffs an die ADN-Oberfläche anlagern und dort polymerisieren.

Zur Herstellung von mono- bzw. disubstituiertem 5,5-Dimethylhydantoin wurde die Ausgangsverbindung in wässriger Natronlauge deprotoniert und mit Epichlorhydrin alkyliert. Durch Verwendung von je einem bzw. zwei Äquivalenten NaOH und Epichlorhydrin sollten die Isomere **5a** und **5b** hergestellt werden sowie das Dioxiran **6** (siehe Abbildung 29).

3 Monomere Haftvermittler

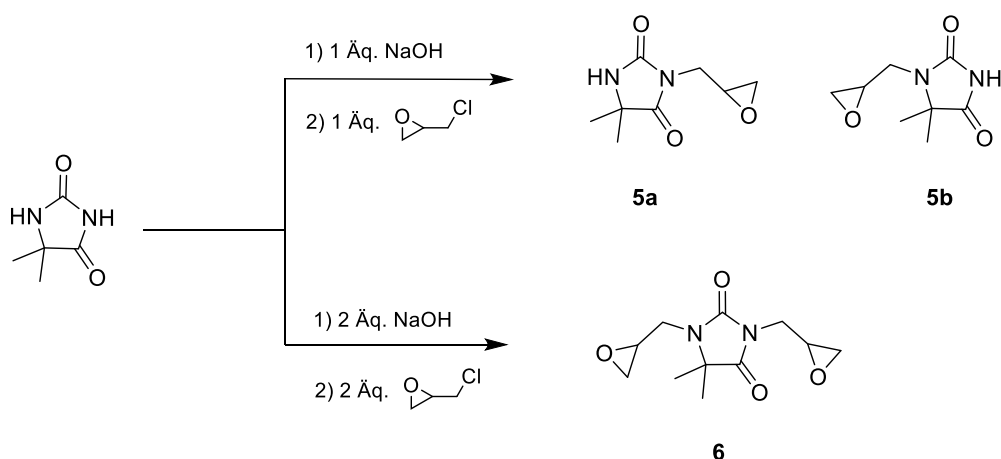


Abbildung 29: Synthese der Oxiranderivate **5a**, **5b** und **6**

Beide Synthesen verliefen zunächst nicht zufriedenstellend: im ^{13}C -Spektrum von **5a** und **5b** (siehe Abbildung 30) zeigen sich neben den erwarteten Peaks noch weitere Signale im Bereich zwischen $\delta = 64 - 69$ ppm. Drei Signale sind dabei sehr deutlich ausgeprägt und stammen aller Wahrscheinlichkeit nach von Reaktionsprodukten der Grundstruktur **7**, die durch Addition eines Hydantoin an das gewünschte Reaktionsprodukt stammen: Im Massenspektrum der Reaktionsprodukte findet sich unter anderem ein deutliches Signal bei $m/z = 313.2$, was exakt der Masse der protonierten Form von **7** mit $\text{R}, \text{R}' = \text{H}$ entspricht.

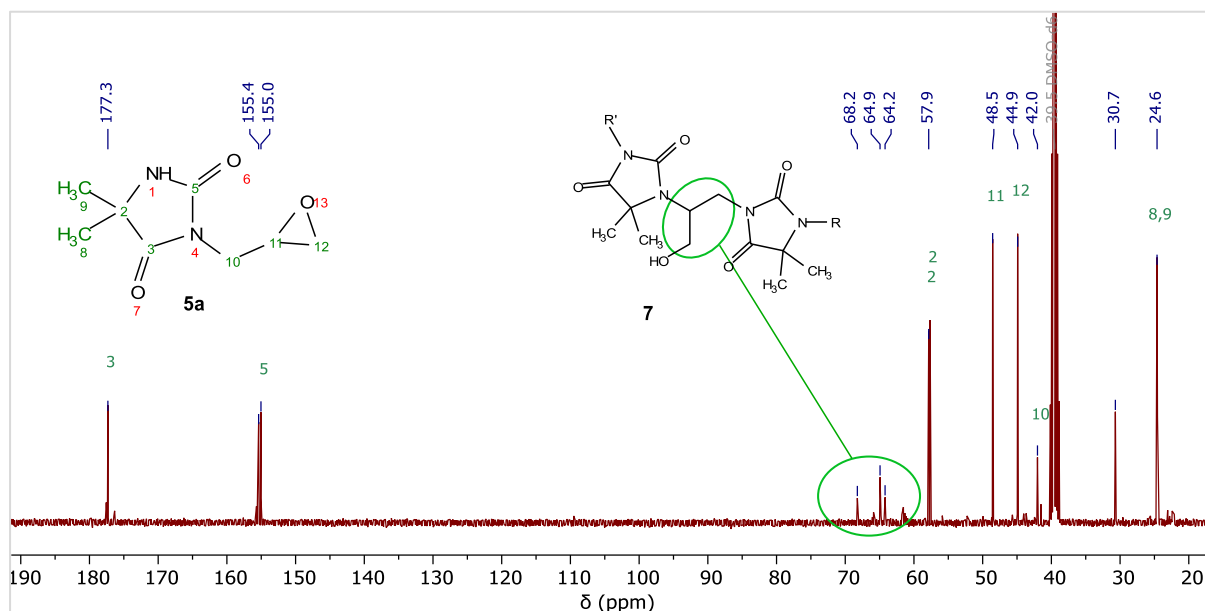


Abbildung 30: ^{13}C -NMR-Spektrum der Synthese von **5a** / **5b**

Im ^1H -Spektrum zeigt sich nur die Hälfte der erwarteten Signale für die CH- und CH_2 -Protonen des Oxiranrings (1/12 der Fläche der Methylprotonen), zudem ist eine Reihe

weiterer Signale zwischen $\delta = 2.8 - 4.2$ ppm vorhanden, die sich nicht eindeutig zuordnen lassen und vermutlich auf diverse Kondensations- und Polymerisationsprodukte zurückzuführen sind. Auch nach versuchter Aufreinigung durch Umkristallisation in Aceton waren die erhaltenen Spektren nahezu unverändert. Nach der Synthese von **6** enthielten ^{13}C - und ^1H -NMR Spektrum eine Vielzahl an Signalen, höchstwahrscheinlich durch diverse Kondensations- und Folgereaktionen am reaktiven Oxiranring. Im Massenspektrum ist der Peak für Zielmolekül mit $m/z = 241,2$ neben diversen anderen Peaks vorhanden.

Allem Anschein nach sind die erstrebten Hydantoinderivate **5a**, **5b** und **6** zu reaktiv und gehen bereits während und nach ihrer Synthese ungewollte Folgereaktionen untereinander ein, auf weitere Synthesen Artverwandter Moleküle und deren Einsatz im Modelltreibstoff wurde daher verzichtet.

3.3.2 Guanylharnstoff-Derivate

Als weitere Strukturfamilie für potentielle ADN-Haftvermittler wurden alkylierte Guanylharnstoffe ausgewählt. Basis der Überlegung ist die herausragend gute Interaktion zwischen Guanylharnstoff und dem Dinitramidanion in Guanylharnstoffdinitramid (FOX-12): Durch sein ausgeprägtes Vermögen als Wasserstoffbrückendonator finden sich im Kristallgitter intensive Wechselwirkungen, die das Dinitramidanion in eine nahezu perfekt planare Geometrie zwingen. Dadurch ist die Delokalisation der negativen Ladung in $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ deutlich verbessert, wodurch Fox-12 enorm stabil gegenüber thermischer und mechanischer Belastung wird. Auch ist das Salz durch die intensive Wechselwirkung extrem unlöslich in den meisten Lösemitteln.^[52] An dieser Stelle sei betont, dass die massiv veränderten Charakteristika von FOX-12 und ADN in Bezug auf Stabilität, Verträglichkeit, Sensitivität etc. zum allergrößten Teil auf diese intensive Wechselwirkung zurückzuführen sind. ZENG et al.^[53] und SCHMID^[54] bspw. beschreiben ungewöhnlich stabile Dinitramid-Salze durch den Einsatz entsprechender planarer Kationen mit intensivem Wasserstoffbrückenbindungspotential. Für die vorliegende Aufgabenstellung sollte diese Wechselwirkung nicht nur zur mechanischen Interaktion und Anhaftung genutzt werden, vielmehr war das Ziel auch eine Stabilisierung der instabilen Dinitramid-anionen an der ADN-Partikeloberfläche und damit eine

3 Monomere Haftvermittler

Stabilisierung des Gesamtsystems. Alkylierte Guanylharnstoffe sind am einfachsten aus den entsprechenden Aminen zugänglich (Abbildung 31), diverse Moleküle mit dieser Struktureinheit werden als potentielle Wirkstoffe gegen Morbus Alzheimer erforscht.^[55-56]

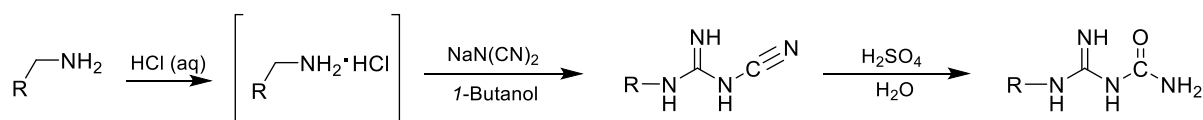


Abbildung 31: Literaturbekanntes Syntheschema für Alkylcyanoguanidine und die entsprechenden Guanylharnstoffe

Die Synthese erfolgt ausgehend vom entsprechenden Amin, welches zum Hydrochlorid umgewandelt und anschließend mit Natriumdicyanamid im Überschuss zum entsprechenden Cyanoalkylguanidin transformiert wird. Triebkraft der Reaktion ist die Bildung von Natriumchlorid, das aus dem alkoholischen Lösungsmittel ausfällt. Durch Hydrolyse in 70%iger Schwefelsäure und anschließende Neutralisation der Reaktionslösung mit Natriumcarbonat erhält man nach Extraktion des verbleibenden Feststoffs mit Methanol schließlich die Zielverbindung. In Abbildung 32 sind die hergestellten Guanylharnstoff-Derivate dargestellt.

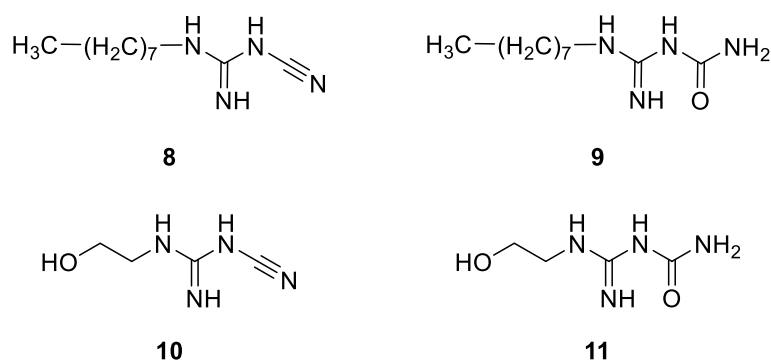


Abbildung 32: Synthetisierte Guanylharnstoffderivate und Vorstufen

3.3.2.1 N-Octylguanylharnstoff (9)

Ausgehend von *n*-Octylaminhydrochlorid wurde zunächst *n*-Octylcyanoguanidin **8** mit dem oben beschriebenen Prozess hergestellt. Als Lösungsmittel für die Synthese dieser und diverser andere Alkylcyanoguanidine wird in der Literatur meist 1-Butanol verwendet; damit sind zwar gute Ausbeuten möglich (in der vorliegenden Arbeit 92 %), jedoch ist das Lösemittel auch nach langem Trocknen im Hochvakuum bei erhöhten Temperaturen nur mühsam zu entfernen. Durch einen Wechsel des Lösemittels auf *iso*-Propanol konnte die Aufarbeitung deutlich vereinfacht werden, zudem stieg die Ausbeute bei sehr guter Reinheit auf 98 %.

Das Zielmolekül **9** wurde dann durch Hydrolyse in Wasser durch langsame Zugabe von 70%iger Schwefelsäure erhalten. Beim Vergleich der NMR-Spektren von **8** und **9** fallen im ^1H -NMR nur geringe Unterschiede auf (siehe Anlage 8.2), deutlich ist der Wandel von **8** zu **9** jedoch in den ^{13}C -Spektren durch Konvertierung von einem Nitril-Kohlenstoff mit $\delta = 119.6$ ppm in **8** zum Amid-Kohlenstoff mit $\delta = 160.5$ ppm in **9** zu erkennen (Abbildung 34). Auch wird da Signal des benachbarten Imin-Kohlenstoffs um ca. $\Delta\delta = 5$ ppm tieffeldverschoben. Die Lage der Signale ist charakteristisch für alle untersuchten Alkylguanylharnstoffe, die Abwesenheit eines Signals bei $\delta \sim 120$ ppm ist ein guter Indikator für die Vollständigkeit der Hydrolyse.

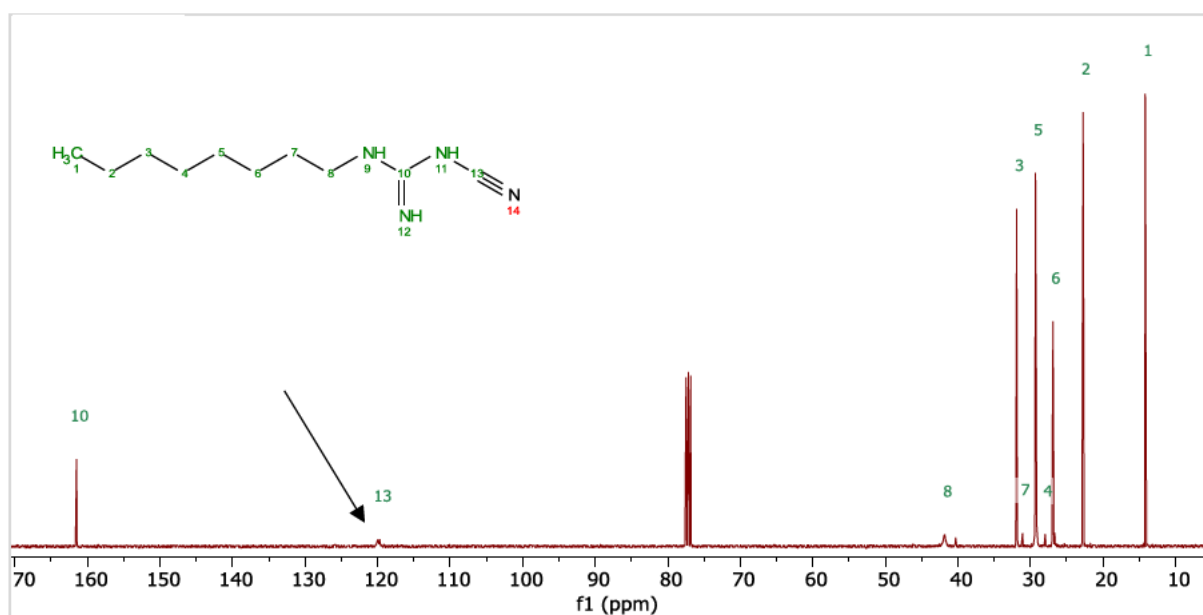


Abbildung 33: ^{13}C -NMR-Spektrum von **8**

3 Monomere Haftvermittler

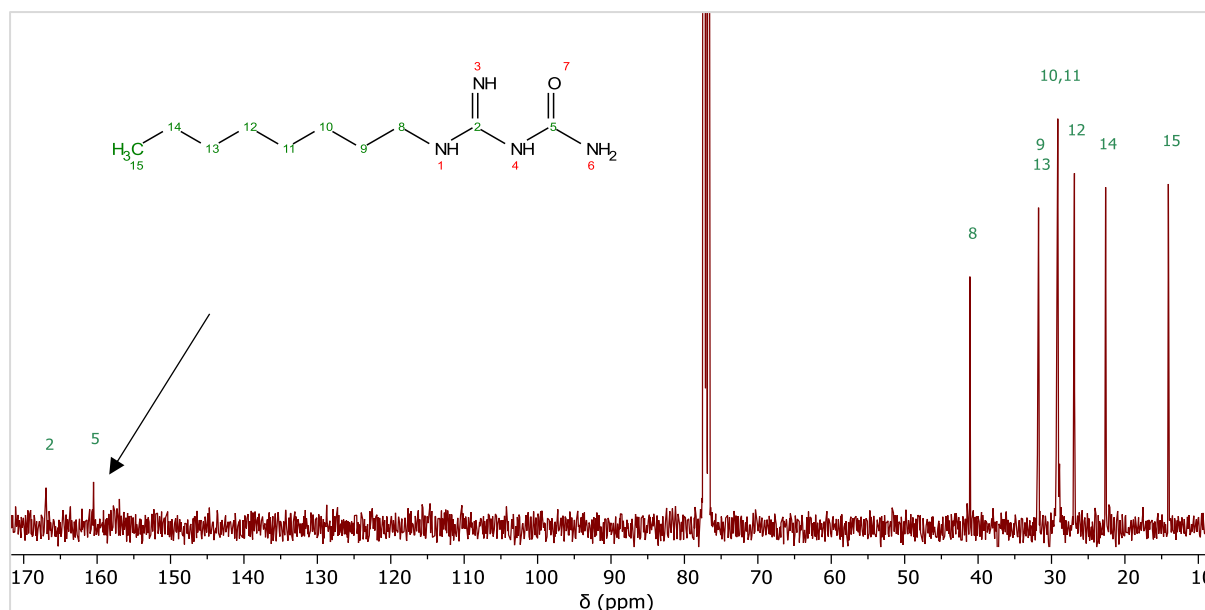


Abbildung 34: ^{13}C -NMR-Spektren von **9**

Besonders deutlich wird der Unterschied zwischen **8** und **9** auch im Vergleich der FT-IR-Spektren (Abbildung 35), speziell durch die typischen Nitrilbanden bei $\nu = 2163\text{ cm}^{-1}$ und 560 cm^{-1} in **8**, deren vollständige Abwesenheit ebenfalls ein guter Indikator für die komplette Konvertierung zum Guanylharnstoff **9** ist. Deutlich ändert sich auch die Banden der C-CN-Deformationsschwingung bei $\nu = 560\text{ cm}^{-1}$ in **8**, die in **9** bei 1122 cm^{-1} als breites Signal (vermutlich überlagert mit anderen Schwingungen) zu finden ist. Im kurzwelligen Bereich dominieren bei **9** klar die Amid-N-H-Streckschwingungen bei 3350 cm^{-1} und 3200 cm^{-1} , während in **8** vier klarer definierte Banden für verschiedene N-H-Streckschwingungen von Aminen und Imin auftreten. Charakteristisch für das gebildete Amid C=O ist auch die Streckschwingung bei 1598 cm^{-1} . Die deutlich verbreiterten Peaks lassen eine intensive Wechselwirkung durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Molekülen vermuten.^[57]

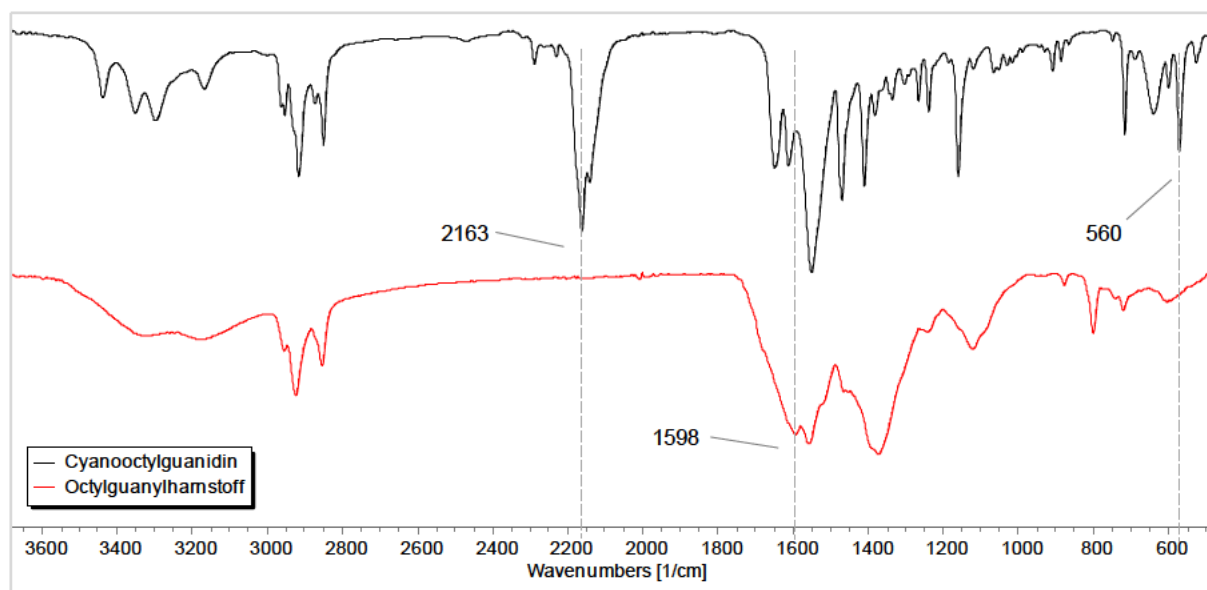


Abbildung 35: ATR FT-IR-Spektren von **8** und **9**

3.3.2.2 Hydroxyethylguanylharnstoff (11)

Analog zu Verbindung **8** wurde ausgehend von 2-Aminoethanol das Hydrochlorid gebildet und durch Reaktion mit Natriumdicyanamid das Cyanohydroxyethylguanidin **10** hergestellt. Die Synthese in Isopropanol verlief nach 24 Stunden Refluxieren nicht vollständig, was durch diverse Nebenprodukte und einiges an Edukt in NMR- und Massenspektren erkennbar war. Die Reaktionsdauer wurde daraufhin auf 3 Tage erhöht, wodurch zwar eine vollständige Umsetzung des Edukts erfolgte, allerdings auch deutlich mehr Nebenprodukte gebildet wurden. Beim Versuch die Mischung durch Chromatographie zu trennen, hafteten Zielmoleküle und Nebenprodukt sehr intensiv an Silicagel, was eine saubere Auftrennung nicht ermöglichte. In einem weiteren Ansatz wurde die Reaktion in 1-Butanol wiederholt, diesmal bei einer deutlich höheren Temperatur (140 °C) für 5,5 Stunden. Das gewünschte Zielmolekül **10** konnte praktisch ohne Nebenprodukte erhalten werden, jedoch verblieb auch nach langem und intensivem Trocknen im Hochvakuum ein deutlicher Gehalt an 1-Butanol im Produkt (Signale mit Kennzeichnung „#“ in Abbildung 36).

3 Monomere Haftvermittler

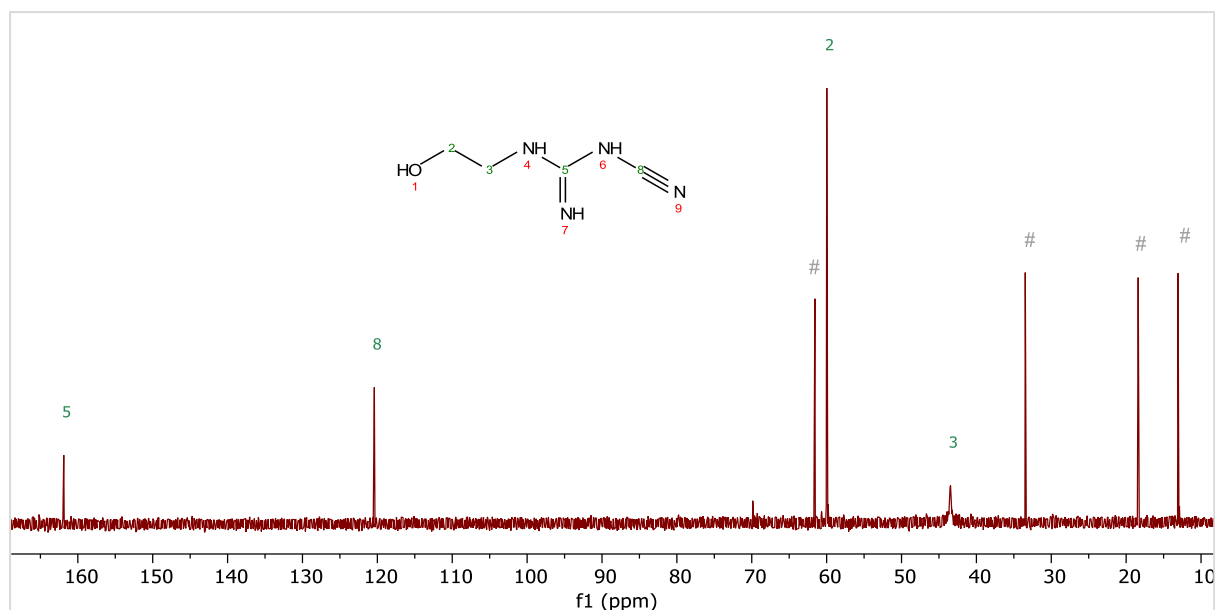


Abbildung 36: ^{13}C -NMR-Spektrum von **10**

Bei der weiterführenden Synthese zum Guanylharnstoff **11** durch Hydrolyse konnte das Zielmolekül auch nach mehreren Versuchen nur in Spuren (Massenspektrometrie und NMR) nachgewiesen werden. Im ^{13}C -NMR-Spektrum (Siehe Anhang 8.2.2) finden sich mehrere Signale ähnlicher Intensität im Bereich $\delta = 155 - 168$ ppm, wo lediglich zwei Signale für Carbonyl- und Imid-Kohlenstoff erwartet werden. Auch für die Methylenprotonen finden sich mehrere Signale, neben einigen Peaks in den erwarteten Verschiebungsbereichen ($\delta = 43$ und 61 ppm) auch deutlich bei $\delta = 61, 52, 49, 42$ und 23 ppm. Die Fragmente im Massenspektrum lassen sich ausser dem Zielmolekül nicht exakt zuordnen. Möglicherweise zyklisiert das Edukt im stark sauren Milieu durch Kondensation von Alkohol und Imid-Stickstoff. Im Infrarotspektrum sind die typischen Banden für Guanylharnstoffe (im Vergleich mit den Spektren von **9** und **13**) vorhanden. Versuche mit anderer Reaktionsführung (Reaktionszeit der Hydrolyse) und mit Kristallisation/Chromatographie waren nicht erfolgreich um das Zielmolekül in angemessener Reinheit zu erhalten. Von weiteren Versuchen wurde daher abgesehen.

3.3.2.3 Weitere Verbindungen

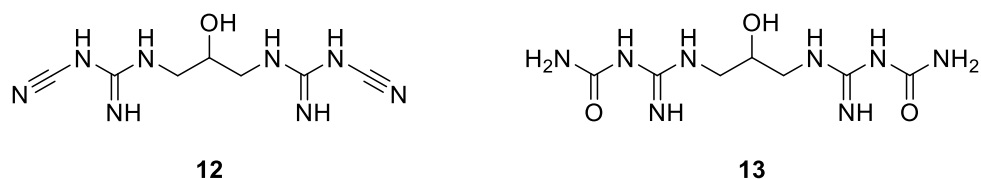


Abbildung 37: Diguanylharnstoff **13** und Vorstufe **12**

In weiteren Ansätzen wurde versucht, die in Abbildung 37 dargestellte Diguanylharnstoffverbindung **13** über die Vorstufe **12** herzustellen. Die Cyanoverbindung konnte hergestellt und per Massenspektrometrie und ^{13}C -NMR nachgewiesen werden, allerdings ist die Herstellung von einer großen Menge Nebenprodukte begleitet. Das gewünschte Produkt konnte nur unzureichend von Nebenprodukten getrennt werden, testweise wurde davon ausgehend trotzdem die Hydrolyse zu **13** versucht. Ähnlich wie bei Verbindung **11** finden dabei vermutlich inter- und intramolekulare Nebenreaktionen statt, die Zielverbindung **13** konnte per Massenspektrometrie und ^{13}C -NMR nachgewiesen werden (Siehe Anhang 8.2.4). Im ^1H -NMR und Massenspektrum finden sich jedoch viele Nebenprodukte und Verunreinigungen die sich nicht abtrennen lassen. Von weiteren Versuchen wurde daher abgesehen.

3.4 Anwendung von neuen Haftvermittlern

3.4.1 Treibstoffherstellung

Die Guanylharnstoffe **11** und **13** ließen sich nur in unbefriedigender Qualität und Reinheit herstellen, Hydantoin-basierte Derivate zeigten in Abschnitt 3.2 eher eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften. Daher wurde nur die Verbindung **9** in einem Treibstoffansatz untersucht. Die vermutete Wirkungsweise sollte durch das Verschlaufen der C8-Kette mit den Polymeren des Binders erfolgen, während der polare Kopf gleichzeitig eine intensive Wechselwirkung mit ADN eingeht.

In Vorversuchen zeigte sich, dass die Verbindung **9** auch bei höheren Temperaturen und intensivem Mischen nicht in dem verwendeten Bindersystem löslich ist und sich somit bei der Treibstoffherstellung in der Vormischung nicht homogen verteilen kann. Es wurde daher entschieden, die Anwendungsweise des Haftvermittlers zu verändern und

3 Monomere Haftvermittler

das Molekül durch einem vorgelagerten Prozessschritt als 1 %-iges Coating auf die ADN-Partikel aufzubringen. Als Lösemittel wurde Chloroform gewählt: Der Guanylharnstoff **9** löst sich im Gegensatz zu ADN darin sehr gut, zudem ist das Lösemittel durch seinen hohen Dampfdruck ohne viel Aufwand leicht entfernbar. Für die folgenden Versuche wurde **9** in Chloroform bei 40 °C gelöst und ADN-Prills zugegeben. Nach 15-minütigem Rühren wurde das Lösemittel am Rotationsverdampfer langsam entfernt, wobei **9** aus der Lösung ausfällt und sich auf der Partikeloberfläche anlagert. Wie in Abbildung 38 dargestellt, sind die ADN-Partikel homogen von einer matten Schicht überzogen. Das Material ist teilweise agglomeriert, es finden sich aber keine Partikel des reinen Guanylharnstoffs.

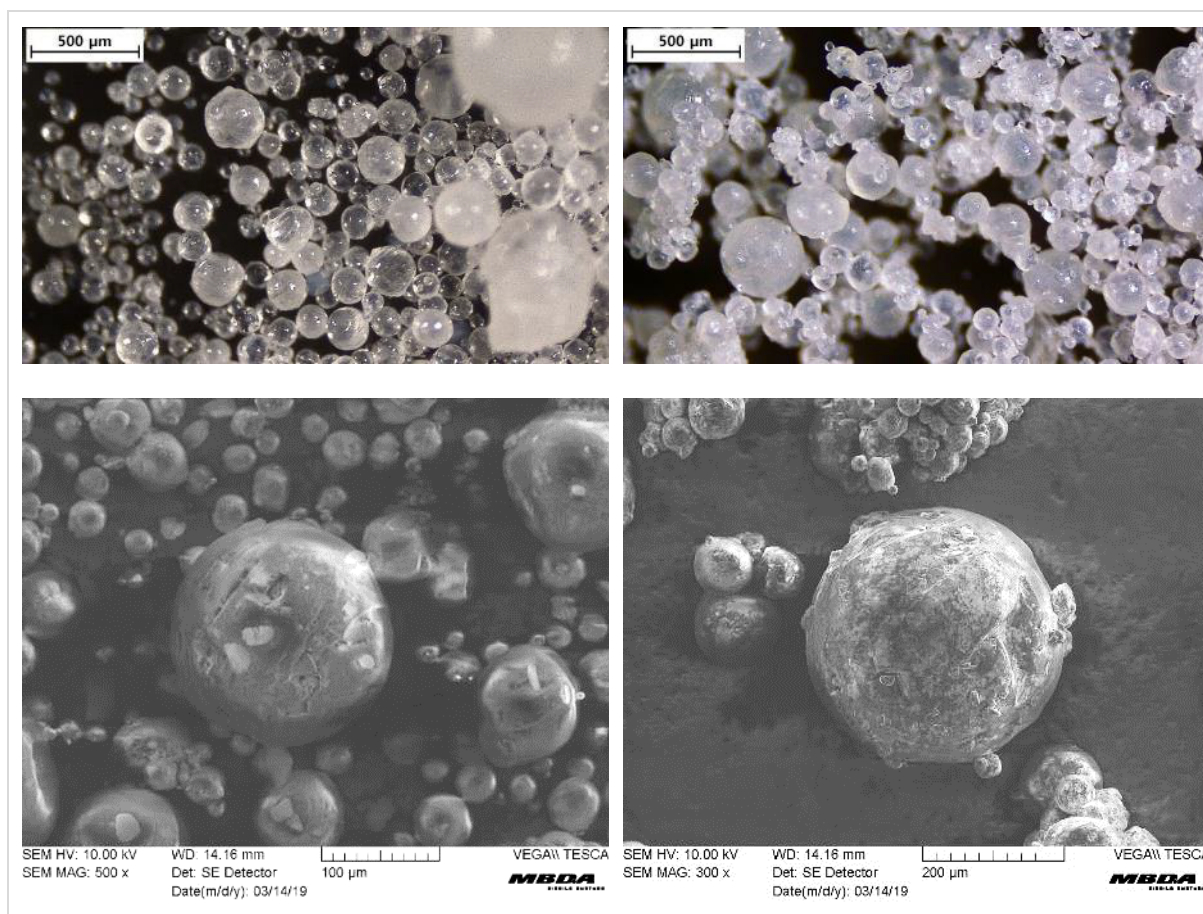


Abbildung 38: Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen von ADN Prills vor (links) und nach (rechts) Coating mit 9.

Die so erhaltenen, beschichteten Partikel wurden vorsichtig im ATR-Infrarotspektrometer vermessen, wobei darauf geachtet wurde die Partikel auf die Messzelle zu pressen ohne sie zu zerbrechen. Zum Vergleich wurden Prills gemessen, die

ohne Coating in reinem Chloroform gerührt und dann getrocknet wurden. In Abbildung 39 sind die entsprechenden Spektren dargestellt, man erkennt trotz einem Anteil von nur 1 % auf der Oberfläche deutlich die Peaks bei 1726 und 1656 cm^{-1} , welche durch C=O und C=N-Streckschwingungen aus **9** hervorgerufen werden.

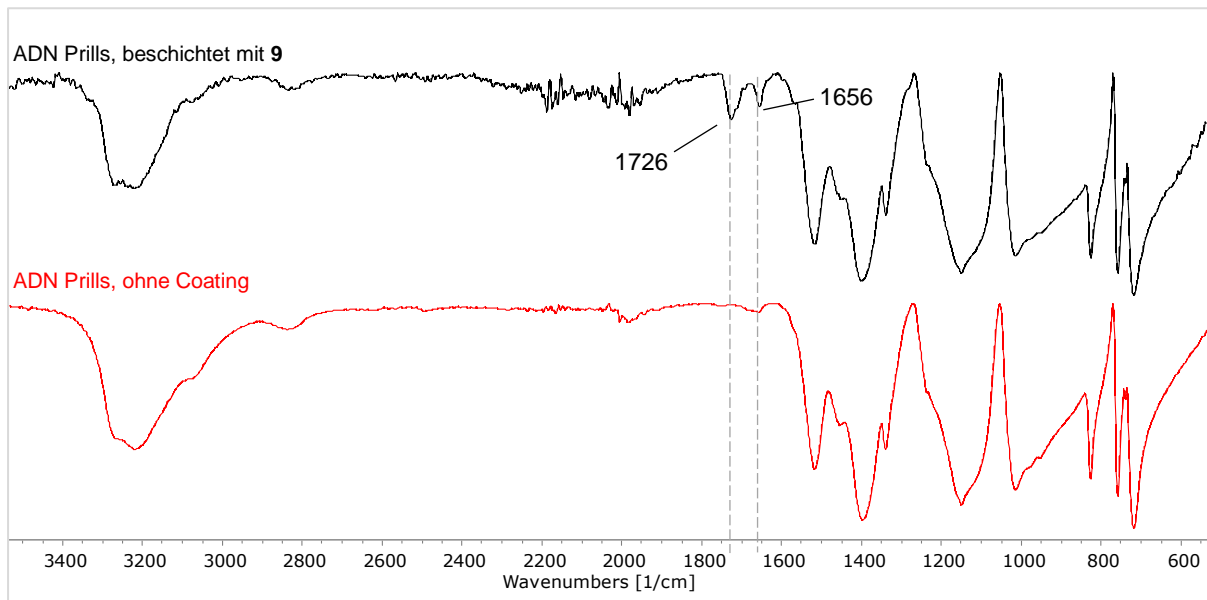


Abbildung 39: FT-IR Spektren von beschichteten und unbeschichteten ADN-Prills

Mit 35 g der so gecoateten ADN-Prills wurde ein von Hand gemischter Treibstoffansatz mit der Formulierung aus Tabelle 2 hergestellt, als Vergleich ein identischer Ansatz mit ADN ohne Coating. Aus dem Probenkörper wurden 4 mm dicke Scheiben geschnitten und Zugversuchskörper in „Mini-Dog“-Geometrie (siehe Anhang 0) ausgestanzt, die bei 20 °C mit einer Zuggeschwindigkeit von 10 mm/min gezogen wurden. Wie anhand der Messkurven in Abbildung 40 erkennbar, führt das Coating nicht zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften. Das Polymer löst sich bereits bei geringer Belastung von der Partikeloberfläche (nicht-linearer Verlauf der Messkurve), die Zugfestigkeit ist quasi unverändert.

Ursache für die schlechte Wirkung von **9** als Haftvermittler ist vermutlich, dass die Partikel nach dem Beschichten durch die C8-Kette sehr unpolar sind und nur wenig Wechselwirkung mit dem polaren Bindersystem zeigen. Die angestrebte Einlagerung und Verschlaufung der Alkylkette in das Polymersystem kann vermutlich durch die unterschiedliche Polarität nicht erreicht werden.

3 Monomere Haftvermittler

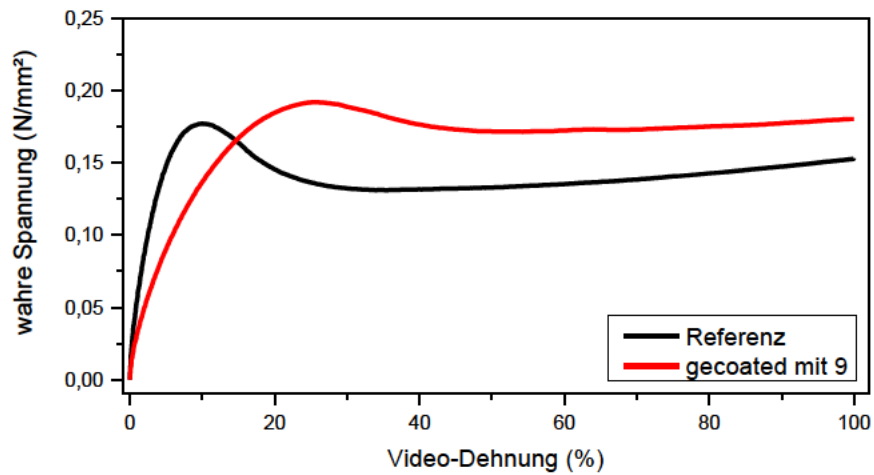


Abbildung 40: Zugversuch an Treibstoff mit beschichtetem ADN

Sowohl kommerziell erhältliche, bekannte Haftvermittler wie auch die in der vorliegenden Arbeit neu designten Moleküle zeigen beim Einsatz mit ADN nicht die gewünschte Wirkung, in einigen Fällen treten auch massive Unverträglichkeiten auf. Es wurde daher entschieden, das Konzept eines monomeren Haftvermittlers nicht weiter zu vertiefen und stattdessen polymere Haftvermittlercoatings zu entwickeln (siehe Kapitel 4).

3.5 Experimenteller Teil

Synthese von 1,3-Dihydroxyethyl-5,5-dimethylhydantoin (**3**)

Zu einer Lösung von Dimethylhydantoin (15,00 g, 117,7 mmol) in 100 ml Wasser wurden 9,365 g (234,14 mmol, 2 Eq) NaOH gegeben und für 15 Minuten gerührt. Die Reaktionslösung wird mit 2-Chlorethanol (19,32 g, 240,00 mmol, 2,05 Eq) versetzt und 20 Stunden refluxiert. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel *in vacuo* entfernt und der entstandene Feststoff mit trockenem Aceton extrahiert. Nach Abfiltrieren und Trocknen am Rotationsverdampfer und im Hochvakuum wurde 22,67 g (104,7 mmol, 89 %) **3** als schwach gelbes Öl erhalten, das nach längerem stehen kristallisiert.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO DMSO-d₆) δ = 8.17 (s, 1H), 4.76 (s, 1H), 3.58 – 3.23 (m, 8H), 1.27 (s, 6H). **¹³C-NMR** (100 MHz, DMSO DMSO-d₆) δ = 178.0, 156., 63.3, 59.4, 40.8, 42.3, 25.0, 23.0. **IR:** ν (cm⁻¹) (rel. int.) = 3315 (m), 2982 (w), 2937 (w), 2879 (w), 1774 (m), 1689 (vs), 1448 (s), 1416 (m), 1362 (m), 1334 (m), 1285 (m), 1050 (s), 1003 (m), 884 (w), 835 (w), 772 (m), 705 (w), 630 (m), 576 (m). **Massenspektrometrie:** m/z (EI⁺): 217,1 [M+H].

Synthese von Hydroxyethyl-5,5-Dimethylhydantoin (**4a** und **4b**)

3,00 g (23,41 mmol) Dimethyldadantion wurden in 30 ml Wasser vorgelegt. Unter Rühren wurde 0,936 g (23,41 mmol, 1 Eq) NaOH zugegeben und für 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Nach langsamer Zugabe von 2-Chlorethanol (1,885 g, 23,41 mmol, 1 Eq) wurde die Reaktionsmischung für 15 Stunden refluxiert und am Rotationsverdampfer maximal eingengt. Das Produktgemisch wurde mit trockenem Aceton (30 ml) extrahiert und abrotiert, nach 8 Stunden Trocknen im Hochvakuum wurden **4a** und **4b** als 2:1 Isomerengemisch in einer Ausbeute von 4,00 g (23,26 mmol, 99 %) erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ = 10.50 (s, 1H), 8.16 (s, 1H), 7.90 (s, 1H), 4.75 (s, 1H), 3.51 – 3.43 (m, 2H), 3.40 – 3.34 (m, 3H), 1.26 (s, 6H), 1.24 (s, 3H). **¹³C-NMR** (100 MHz, DMSO-d₆) δ = 179.2, 177.6, 156.0, 155.6, 62.9, 58.9, 57.7, 57.7, 40.0, 24.7, 24.7. **IR:** ν (cm⁻¹) (rel. int.) = 3290 (m), 2980 (w), 2940 (w), 2882 (w), 1772 (m), 190 (vs), 1586 (w), 1448 (m), 1408 (m), 1364 (m), 12821 (m), 1120 (w), 1190 (w), 1144 (w), 1053 (m), 1001 (m), 930 (w), 853 (w), 772 (m), 705 (m), 632 (m), 576 (m). **Massenspektrometrie:** m/z (EI⁺): 173,2 [M+H].

Synthese von *N*-Cyano-*N'*-octylguanidin (**8**) in 1-Butanol

0,71 g (4,29 mmol) *n*-Octylaminhydrochlorid wurden in 10 ml 1-Butanol gelöst und anschließend 0,477 g (5,36 mmol, 1,25 Eq) Natriumdicyanamid zugegeben. Die Suspension wurde unter Rühren für 18 Stunden bei 140 °C im Rückfluss erhitzt. Die entstandene Suspension wurde zentrifugiert und die feste Phase verworfen. Aus der flüssigen Phase wurde das Lösemittel im Grobvakuum abdestilliert (70 mbar, 80 °C), nach Trocknen im Hochvakuum bei 10⁻³ mbar für 6 Stunden erhält man 775 mg (3,948 mmol, 92 %) **8** als leicht orange-gelblicher Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 6,93 – 5,07 (m, 3H), 3,15 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H), 1,58 – 1,47 (m, 2H), 1,37 – 1,18 (m, 10H), 0,86 (t, *J* = 6,5 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ = 161,3, 119,1, 41,9, 31,9, 31,9, 29,3, 29,3, 26,9, 22,8, 14,2. **IR:** ν (cm⁻¹) (rel. int.) = 3438 (w), 3350 (m), 3297 (m), 3167 (w), 2953 (m), 2916 (s), 2850 (m), 2293 (w), 2163 (s), 1648 (s), 1552 (vs), 1469 (s), 1411 (m), 1239 (m), 1166 (m), 908 (w), 717 (m). **Massenspektrometrie:** *m/z* (DEI⁺): 196,2 [M].

Synthese von *N*-Cyano-*N'*-octylguanidin (**8**) in *iso*-Propanol

5,00 g (30,18 mmol) *n*-Octylaminhydrochlorid wurde zusammen mit 3,36 g (37,72 mmol, 1,25 Eq) Natriumdicyanamid in 50 ml *iso*-Propanol vorgelegt und die Mischung für 20 Stunden unter Rückfluss bei 100 °C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die Suspension abfiltriert und der Filtrerrückstand mit 15 ml *iso*-Propanol nachgewaschen. Nach einrotieren und trocknen im Hochvakuum bei 10⁻³ mbar erhält man 5,82 g (29,66 mmol, 98 %) **8** als schwach gelben Feststoff.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃) δ = 6,46 – 5,10 (m, 3H), 3,14 (q, *J* = 6,6 Hz, 2H), 1,58 – 1,42 (br, 2H), 1,37 – 1,14 (m, 10H), 0,86 (t, *J* = 6,8 Hz, 3H). **¹³C-NMR** (100 MHz, CDCl₃) δ = 161,4, 119,6, 41,7, 31,8, 31,0, 29,2, 27,9, 26,8, 22,6, 14,1. **IR:** ν (cm⁻¹) (rel. int.) = 3438 (w), 3351 (m), 3298 (m), 3167 (w), 2954 (m), 2916 (s), 2850 (m), 2289 (w), 2163 (s), 1648 (s), 1551 (vs), 1470 (s), 1411 (m), 1240 (m), 1160 (s), 1066 (m), 909 (w), 717 (m). **Elementaranalyse:** kalk: C, 61,19; H, 10,27; N, 28,54. gefunden: C, 59,76; H, 10,04; N, 28,17. **Massenspektrometrie:** *m/z* (DEI⁺): 196,2 [M].

Synthese von *N*-Octylguanylharnstoff (**9**)

2,50 g (12,76 mmol) des Cyanoguanidins **3** wurden in 10 ml Wasser suspendiert. Über einen Zeitraum von 15 Minuten werden 12 ml 70%-ige Schwefelsäure (152 mmol, 12 Eq)

zugetropft, wodurch eine klare Lösung entsteht. Nach 60 Minuten Rühren unter Rückfluss (100 °C) wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und der pH-Wert mit Natriumcarbonat auf einen Wert zwischen 8 und 9 eingestellt, wobei ein orangefarbener Feststoff ausfällt. Die Reaktionslösung wurde am Rotationsdampfer komplett eingeeengt, mit 100 ml Methanol versetzt und 10 Minuten im Ultraschallbad extrahiert. Nach Abfiltrieren der Lösung und Trocknen mit MgSO_4 wurde am Rotationsverdampfer einrotiert und der verbleibende Rest im Hochvakuum getrocknet um 1,89 g (8,28 mmol, 69 %) **9** als schwach gelbes, klebriges Pulver zu erhalten.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 6.55 – 5.69 (m, 3H), 3.15 (q, J = 6.6 Hz, 2H), 1.51 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 1.36 – 1.18 (m, 10H), 0.87 (t, J = 6.7 Hz, 3H). **^{13}C -NMR** (100 MHz, CDCl_3) δ = 167.0, 160.5, 41.1, 31.8, 29.2, 29.2, 29.1, 26.9, 22.6, 14.1. **IR**: ν (cm^{-1}) (rel. int.) = 3319 (m), 3175 (m), 2924 (s), 2855 (m), 1596 (vs), 1558 (vs), 1466 (s), 1374 (vs), 1121 (m), 878 (w), 801 (m), 723 (m). **Raman** (800 mW): ν (cm^{-1}) (rel. int.): 2892 (1.00), 2730 (0.13), 1587 (0.19), 1440 (0.58), 1304 (0.37), 1080 (0.26), 893 (0.23), 726 (0.17), 613 (0.13). **Massenspektrometrie**: m/z (DEI+): 214,2 [M].

Synthese von *N*-Cyano-*N'*-2-hydroxyethylguanidin (**10**)

Ethanolaminhydrochlorid (5,00 g, 51,26 mmol) wurde zusammen mit Natriumdicyanamid (5,71 g, 64,08 mmol, 1,25 Eq) in 60 ml 1-Butanol vorgelegt und für 6 Stunden bei 140 °C unter Rückfluss gerührt. Die Reaktionsmischung wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur abfiltriert und einrotiert, danach am Hochvakuum bei 10^{-3} mbar getrocknet. Es verbleibt **10** (6,50 g, 50,75 mmol, 99 %) als farbloses Öl.

^{13}C -NMR (100 MHz, D_2O) δ = 161.88, 120.40, 59.99, 43.46. **^1H -NMR** (400 MHz, D_2O) δ = 3.63 (t, J = 5.2 Hz, 2H), 3.31 – 3.25 (m, 2H). **IR**: ν (cm^{-1}) (rel. int.) = 3326 (m), 3216 (m), 2970 (w), 2883 (w), 2256 (w), 2167 (s), 2142 (s), 1638 (m), 1551 (vs), 1424 (m), 1275 (w), 1152 (m), 1055 (s), 946 (m), 815 (w), 721 (w). **Massenspektrometrie**: m/z (DEI+): 128,1 [M].

3.6 Literaturverzeichnis

- [27] C. A. Williams, *Investigation into the interaction of Dantocol in polymer bonded explosives and bonding agent development*, Ph.D. thesis, Flinders University (Adelaide, Australia), **2015**.
- [46] K. Hori, A. Iwama, T. Fukuda, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **1985**, *10*, 176-180.
- [47] T. Lindblom, *Reactions in the system Nitrocellulose/ Diphenylamine with special reference to the formation of a stabilizing product bonded to nitrocellulose*, Ph.D. thesis, University of Uppsala **2004**.
- [48] S. Löbbecke, T. Keicher, H. Krause, A. Pfeil, *Solid State Ionics* **1997**, *101-103*, 945-951.
- [49] D. C. Sayles, *Method of generating crosslinking sites on the surface of ammonium perchlorate in solid interceptor propellants*, Patent US4708754A, US4708754A, USA **1987**
- [50] L. Li, H. Zhou, F. Gai, X. Chi, Y. Zhao, F. Zhang, Z. Zhao, *RSC Advances* **2017**, *7*, 13244-13249.
- [51] L. Li, Y. Zhao, H. Zhou, A. Ning, F. Zhang, Z. Zhao, *Tetrahedron Letters* **2017**, *58*, 321-325.
- [52] H. Oestmark, A. Helte, T. E. Carlsson, *Proceedings of the 13th International Detonation Symposium, IDS 2006* **2006**.
- [53] Z. Zeng, R. Wang, B. Twamley, D. A. Parrish, J. n. M. Shreeve, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 6176-6182.
- [54] P. Schmid, *Synthesis and Characterization of Nitrogen-rich Energetic Materials Based on Azoles*, Ph.D. thesis, Ludwig-Maximilians-Universität (München), **2016**.
- [55] F. Prati, A. De Simone, P. Bisignano, A. Armirotti, M. Summa, D. Pizzirani, R. Scarpelli, D. I. Perez, V. Andrisano, A. Perez-Castillo, B. Monti, F. Massenzio, L. Polito, M. Racchi, A. D. Favia, G. Bottegoni, A. Martinez, M. L. Bolognesi, A. Cavalli, *Angew Chem Int Ed Engl* **2015**, *54*, 1578-1582.
- [56] F. Prati, A. De Simone, A. Armirotti, M. Summa, D. Pizzirani, R. Scarpelli, S. M. Bertozzi, D. I. Perez, V. Andrisano, A. Perez-Castillo, B. Monti, F. Massenzio, L. Polito, M. Racchi, P. Sabatino, G. Bottegoni, A. Martinez, A. Cavalli, M. L. Bolognesi, *ACS Chem Neurosci* **2015**, *6*, 1665-1682.
- [57] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, **2004**.

4 Polymere Haftvermittler

"Wer sich Steine zurechtlegen kann, über die er stolpert,
hat Erfolg in den Naturwissenschaften"

Erwin Chargaff (1905 - 2002)

4.1 Einleitung

Die im vorigen Kapitel beschriebenen Arbeiten haben gezeigt, dass monomere Haftvermittler in typischen ADN-Treibstoffformulierungen wenig bis keine Wirkung zeigen. Es wurde daher entschieden, eine wissenschaftlich und technisch andere Herangehensweise an die Problemstellung einzuschlagen: Die für einen erfolgreichen Einsatz von Haftvermittlern entscheidende, rigide Polymerschicht rund um die Partikel soll nicht wie beim Einsatz von monomeren Substanzen in situ entstehen, sondern bereits fertig ausgeprägt vorliegen und auf die ADN-Partikel aufgebracht werden. Dieses grundlegende Konzept wurde für Explosivstoffe und Raketentreibstoffe technisch erstmals von HONG et. al beschrieben^[58] und schließlich von KIM optimiert und patentiert^[59-60]. Die so genannten „Neutral Polymeric Bonding Agents“, kurz NPBA, sind Copolymere aus Acrylnitril, Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Methylmethacrylat. Sie wurden gezielt für den Einsatz in Formulierungen entwickelt, die auf polaren Bindern wie Polyethern oder -estern basieren und mit Nitraminen wie RDX oder HMX gefüllt werden.

NPBA's werden klassischerweise in einem energetischen Weichmacher wie bspw. Butylnitratoethylnitramin (Butyl-NENA) oder 1,2,4-Butantrioltrinitrat (BTTN) gelöst in die Vormischung gegeben. Sie sind in ihrem molekularen Aufbau so entworfen, dass sie sich in der Treibstoffvormischung nur bei höheren Temperaturen ($> 60\text{ °C}$) vollständig lösen. Wird zu dieser Lösung der kristalline Füllstoff (bspw. HMX) hinzugefügt und die Temperatur reduziert, so fällt das Polymer aus und lagert sich dabei aufgrund von Wechselwirkungen zwischen funktionellen Gruppen des Polymers (hauptsächlich Nitrilen) und Nitraminen auf der Füllstoffoberfläche an^[61-62]. Durch Ausbildung einer hochvernetzten, festen Struktur um die Füllstoffe und kovalente Anbindung der NPBA's in das Polyurethansystem des Binders entsteht eine massive Verbesserung der Partikelanhaftung und damit der mechanischen Eigenschaften im Gesamtsystem.^[63] Dieses Konzept wird beispielsweise kommerziell in signaturarmen Raketentreibstoffen verwendet, die auf GAP und HMX basieren.^[28]

Im folgenden Kapitel wird die Entwicklung eigener Haftvermittlerpolymere sowie die Untersuchung des literaturbekannten NPBA's-Konzepts in ADN-Treibstoffen beschrieben.

4.2 Untersuchung des „NPBA“-Konzepts

Zur Untersuchung der Wirksamkeit klassischer NPBA's wurde ein Copolymer aus Methylmethacrylat (MMA), Acrylnitril und Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) analog zur Beschreibung von LANDSEM et al.^[28] hergestellt (**PBA-1**), eine zweite Ausführung zusätzlich mit Acrylamid anstatt MMA als Comonomer (**PBA-2**). Ziel für letzteres war es, ein Polymer zu erhalten das intensivere Wechselwirkungen in Form von Wasserstoffbrückenbindungen mit ADN eingehen kann. Die Zusammensetzung der Polymere ist in Tabelle 5 dargestellt.

Tabelle 5: Zusammensetzung klassischer NPBA's

Name	MMA [mol-%]	Acrylnitril [mol-%]	HEMA [mol-%]	Acrylamid [mol-%]
PBA-1	20	66	14	-
PBA-2	-	55	22,5	22,5

Die Polymere wurden jeweils mit einem Gehalt von 0,2 % in die Vormischung eines 2 kg Treibstoffansatzes gegeben, die Rahmenrezeptur ist in Tabelle 2 beschrieben. Nach Aushärtung wurden aus dem Treibstoffblock Probenkörper in JANNAF-Geometrie (siehe Anhang 8.4) hergestellt und jeweils drei davon bei -40 °C, 20 °C und 60 °C gezogen. In Tabelle 6 sind die mechanischen Eigenschaften der so hergestellten Probenkörper im Vergleich zu einem ähnlichen Referenztreibstoff ohne Haftvermittlerpolymer dargestellt, in Abbildung 41 jeweils repräsentative Messkurven.

Anhand der erhaltenen Werte im Zugversuch zeigt sich, dass PBA-1 nur wenig Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat, lediglich bei 20 °C sind Zugfestigkeit und Dehnbarkeit geringfügig verbessert. PBA-2 hingegen erhöht bei allen Temperaturen die Zugfestigkeit deutlich, auch wird die Dehnbarkeit speziell bei 20 und -40 °C merklich erhöht. Aus dem Kurvenverlauf der Messungen wird jedoch deutlich, dass beide Additive das Dewetting des Polymers von der Partikeloberfläche nur marginal verzögern. Die Wirkung als Haftvermittler ist insgesamt nur sehr schwach und nicht ausreichend ausgeprägt.

4 Polymere Haftvermittler

Tabelle 6: Mechanische Eigenschaften der Treibstoffe mit **PBA-1** und **PBA-2**

Temperatur		Referenz	PBA-1	PBA-2
60 °C	σ_{\max} [MPa]	0,28	0,24	0,33
	ε bei σ_{\max} [%]	44,91	5,34	7,58
20 °C	σ_{\max} [MPa]	0,55	0,64	0,77
	ε bei σ_{\max} [%]	5,15	7,82	12,53
-40 °C	σ_{\max} [MPa]	2,23	2,59	3,27
	ε bei σ_{\max} [%]	8,83	9,13	11,63

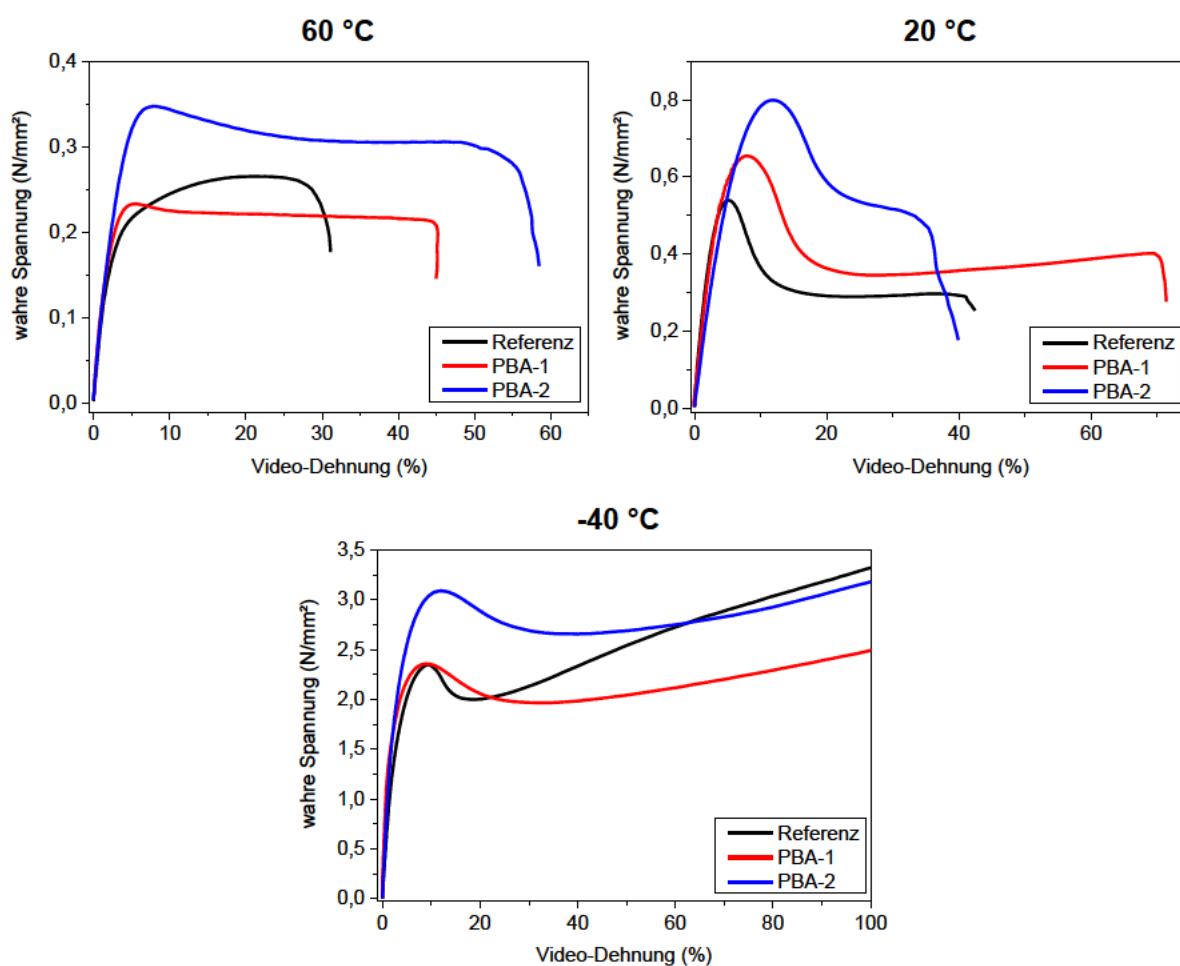


Abbildung 41: Zugversuchskurven der Treibstoffe mit **PBA-1** und **PBA-2**

Die mangelnde Funktionalität als Haftvermittler liegt aller Wahrscheinlichkeit nach an der Tatsache, dass die klassischen NPBA-Polymere wie PBA-1 für den Einsatz an den Nitraminen RDX und HMX entwickelt wurden, die Wechselwirkung mit ADN jedoch

deutlich geringer ausgeprägt ist. Mit dem Amid in der Grundstruktur von PBA-2 wurde wie erwartet eine bessere Wechselwirkung mit ADN erreicht, insgesamt ist die Wirkung aber nicht ausreichend. Zudem waren beide Polymere im eingesetzten Treibstoff- und Weichmachersystem nicht vollständig löslich, wodurch sich das Polymer nicht optimal auf die Oberfläche anlagern und dort wirken kann.

Zusammengefasst zeigt sich, dass das NPBA's mit literaturbekannter Zusammensetzung in den vorliegenden ADN-Treibstoffen nur minimal funktionieren und für eine Anwendung unzureichende mechanische Eigenschaften liefert. Auf Basis dieser Erkenntnisse wurde ein alternatives Konzept für polymere Haftvermittler entwickelt: Die Strategie ist Polymere zu synthetisieren, welche in ihrer Grundstruktur Einheiten aufweisen, die deutlich intensive Wechselwirkungen mit ADN eingehen können.

4.3 Guanylharnstoffpolymere

Analog zum gedanklichen Ansatz in Abschnitt 3.3.2 war das Ziel, ein Polymersystem mit Guanylharnstoff als Strukturelement zu synthetisieren. Es wurde versucht, wie in Abbildung 42 dargestellt die Zielverbindung Polyallylguanylharnstoff (**17**) über die Herstellung des entsprechenden Monomers (**15**) durch radikalische Polymerisation herzustellen. Parallel dazu sollte untersucht werden, in wie weit sich die Zielverbindung **17** über das Nitril **16** mit einer polymeranalogen Hydrolysereaktion herstellen lässt. Das fertige Polymer soll dann als funktionales Coating auf ADN-Prills aufgebracht werden.

Die Cyanoverbindung **14** war ausgehend von Allylamin leicht zugänglich. Die erste Stufe konnte in guter Ausbeute (60 %) und Reinheit in Isopropanol hergestellt werden, die Hydrolyse zu **15** war mit einer Ausbeute von 85 % ohne Zersetzungserscheinungen oder ähnliche Nebenreaktionen erfolgreich. Beide Substanzen wurden nach der Synthese aus Aceton umkristallisiert. (NMR-Spektren von **15** sind in Anhang 8.2.3 abgebildet). Der weiße Feststoff **15** ist sehr hygroskopisch und wurde unter Stickstoff im Kühlschrank aufbewahrt.

4 Polymere Haftvermittler

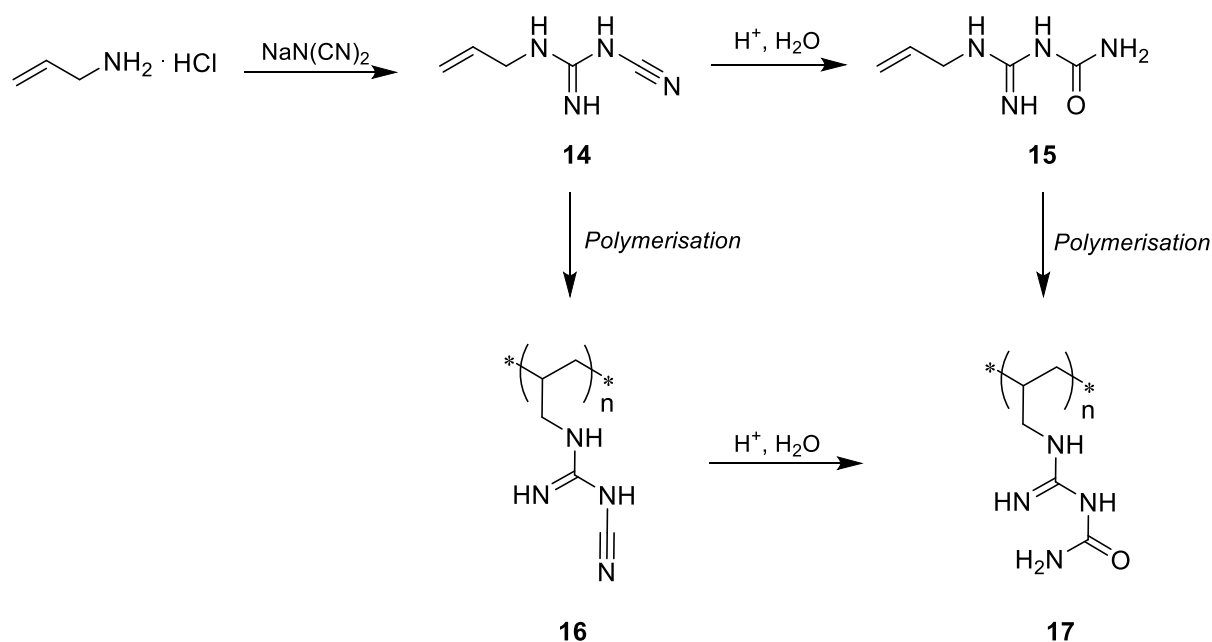


Abbildung 42: Syntheserouten zu Polyallylguanylharnstoff (**17**)

Die Polymerisation von **14** zu **16** wurde zunächst in Aceton mit AIBN als Radikalstarter versucht, nach Aufarbeitung war jedoch fast nur das Ausgangsmonomer **14** nachweisbar: Im IR-Spektrum (Abbildung 44) sind nach wie vor deutlich die typischen Banden der Vinyl C-H Deformationsschwingungen bei 991 und 921 cm^{-1} zu sehen. Auch in ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren sind die Signale für Vinyl-Protonen bzw. Kohlenstoffatome nahezu unverändert zur Ausgangsverbindung. Ursache dafür ist vermutlich die geringe Reaktivität des Monomers **14**, bei dem ähnlich wie in Allylamin die funktionelle Gruppe durch polare Effekte die Polymerisation stark erschwert.^[64]

Alternativ wurde die Synthese ähnlich zu dem Verfahren von SEN und LIU^[65] in verdünnter Salzsäure mit dem wasserlöslichen Radikalstarter V-50 (Struktur Abbildung 43) durchgeführt.

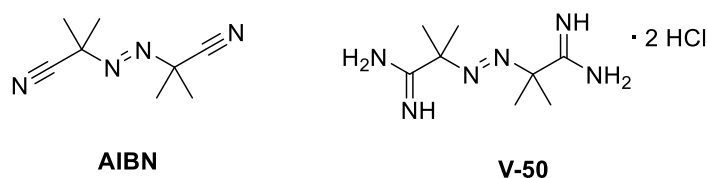


Abbildung 43: Struktur der Radikalstarter AIBN und V-50

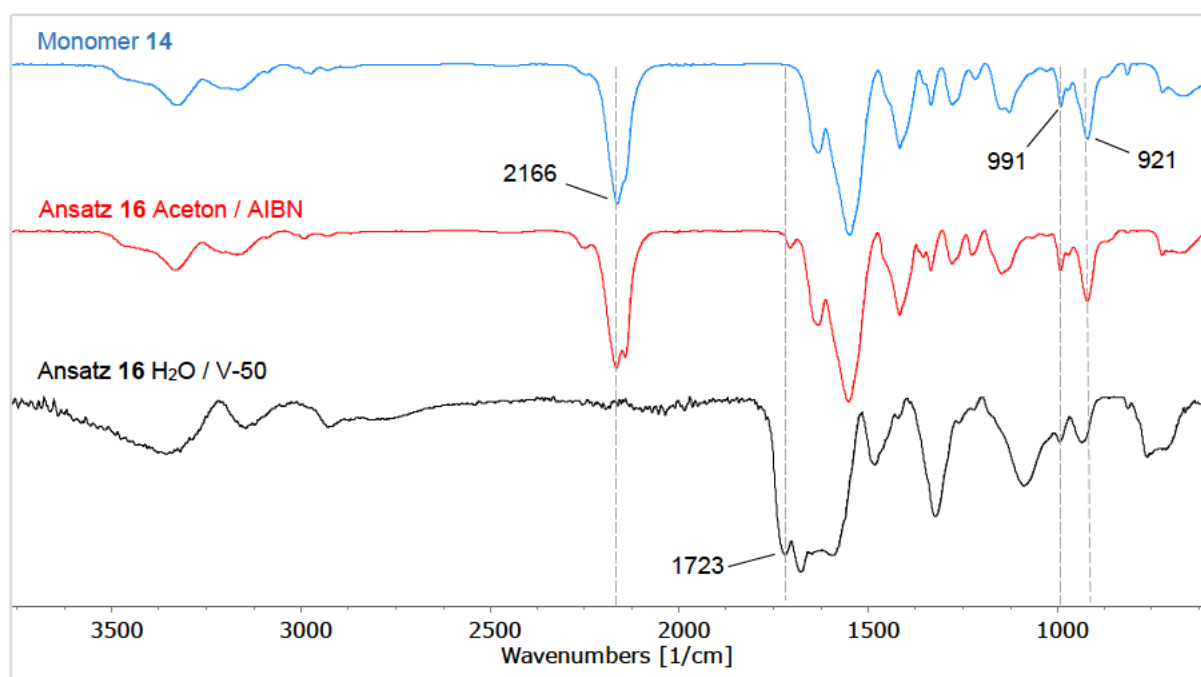


Abbildung 44: Vergleich der IR-Spektren in der Synthese von **16**

Auch hier zeigten NMR- und IR-Spektren des Reaktionsprodukts, dass die Vinylgruppe unverändert vorliegt und keine Polymerisation stattgefunden hat. Im sauren, wässrigen Milieu wurde lediglich die Nitrilgruppe hydrolysiert, im IR-Spektrum (Abbildung 44) ist deutlich das Fehlen der typischen Nitrilbande bei 2166 cm^{-1} zu sehen, die Banden der Vinylgruppe bei 991 cm^{-1} und 921 cm^{-1} sind in allen Messungen deutlich ausgeprägt. Analog war auch die radikalische Polymerisation ausgehend vom Monomer **15** in Aceton und Wasser nicht erfolgreich, nach Aufarbeitung wird lediglich das Edukt erhalten.

Als alternative Herangehensweise wurde ausgehend von Glycidylazidpolymer (GAP) durch Staudinger-Reduktion das entsprechende Amin hergestellt und weiter funktionalisiert (siehe Abbildung 45). Die Reduktion von GAP zum Hydrochlorid **18** wurde mit dem von HARTDEGEN beschriebenen Verfahren^[66] mit 83 % Ausbeute durchgeführt.

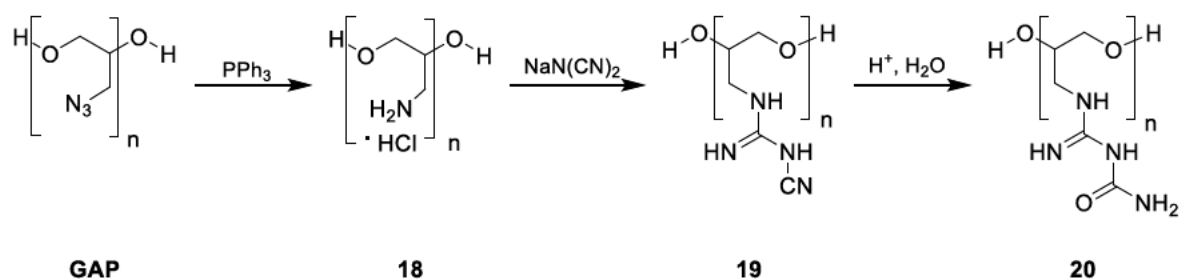


Abbildung 45: Reaktionsschema von GAP zum Polyguanylharnstoff **20**

4 Polymere Haftvermittler

Das Hydrochlorid **18** wurde mit Natriumdicyanamid erfolgreich zum Polymer **19** umgesetzt, die Verbindung ist jedoch absolut unlöslich in DMSO, DMF, Chloroform, Aceton, THF, Ethylacetat, Wasser, Isopropanol und allen weiteren untersuchten Lösemitteln. Die erfolgreiche Umsetzung kann gut über das FT-IR-Spektrum (Abbildung 46) verfolgt werden, das Polycyanoguanidin zeigt die für diese Substanzklasse typischen Banden. Besonders deutlich ist erwartungsgemäß die $\text{C}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung, die hier drei Banden bei 2253, 2175 und 2140 cm^{-1} aufweist während die vergleichbaren Monomere **8** und **14** nur eine intensive Bande bei 2160 – 2165 cm^{-1} aufweisen. Ursache dafür sind vermutlich intensive Wechselwirkungen zwischen den funktionellen Gruppen benachbarter Polymerketten. Durch die nicht vorhandene Löslichkeit konnte leider kein NMR-Spektrum aufgenommen werden. Die Umsetzung zum Guanylharnstoffderivat **20** wurde nicht weiterverfolgt – durch die schlechte Löslichkeit ist die polymeranaloge Umsetzung wenig aussichtsreich. Zudem ist durch das noch stärkere Potential zu Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einzelnen Polymerketten in **20** die Löslichkeit noch schlechter – eine homogene Verteilung in der Treibstoffvormischung oder das Aufbringen auf die ADN-Partikeloberfläche als Coating sind damit unmöglich.

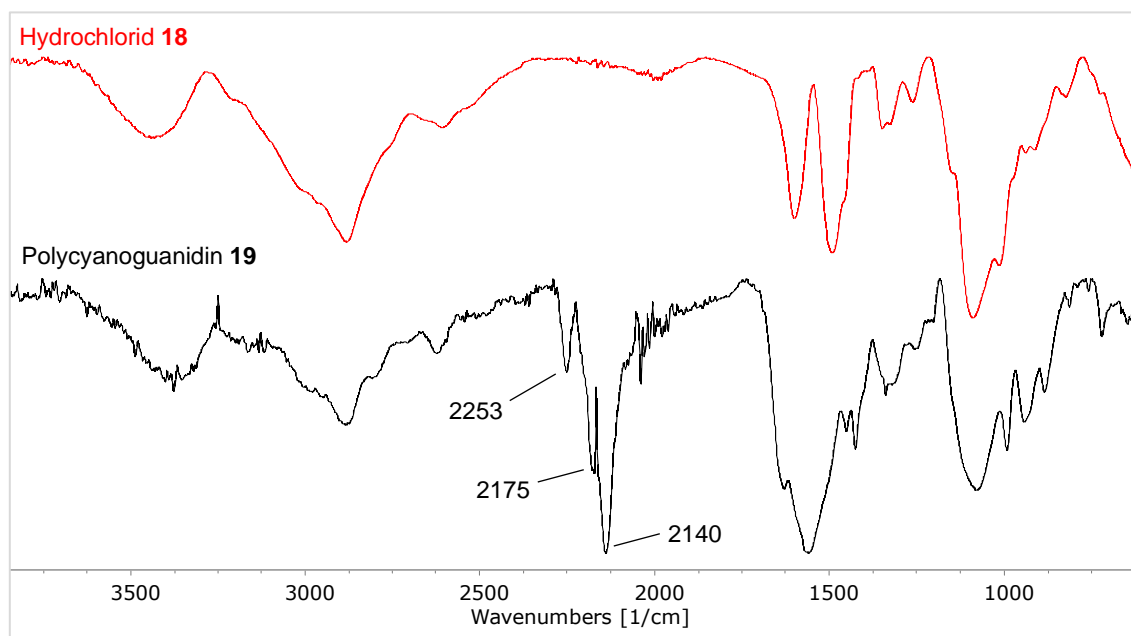


Abbildung 46: FT-IR-Spektren von **18** und **19**

4.4 Experimenteller Teil

Synthese von *N*-cyano-*N'*-allylguanidin (**14**)

5,00 g (53,45 mmol) Allylaminhydrochlorid wurden zusammen mit 5,95 g Natriumdicyanamid (66,81 mmol, 1,25 Eq) in 75 ml *iso*-Propanol vorgelegt. Die Mischung wird für 40 Stunden bei 110 °C unter Rückfluss gerührt, auf Raumtemperatur abgekühlt und der entstandene Feststoff abgenutscht. Die flüssige Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert. Nach Trocknen am Hochvakuum (10^{-3} mbar) wurde das entstandene Produkt aus Aceton umkristallisiert und 3,99 g (32,17 mmol, 60 %) **12** als weißes Pulver erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 7.15 (s, 1H), 6.77 (s, 1H), 5.77 (ddt, J = 17.1, 10.3, 5.1 Hz, 1H), 5.13 – 5.03 (m, 2H), 3.73 – 3.64 (m, 2H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (101 MHz, DMSO- d_6) δ = 161.33, 134.87, 118.31, 115.40, 42.90. **IR:** ν (cm^{-1}) (rel. int.) = 3323 (m), 3212 (m), 2988 (w), 2161 (s), 1631 (s), 1548 (vs), 1417 (s), 1335 (m), 1278 (m), 1216 (w), 1146 (m), 992 (m), 921 (m), 666 (w), 563 (m). **Massenspektrometrie:** m/z (DEI+): 124,1 [M].

Synthese von Allylguanylharnstoff (**15**)

1,730 g (13,94 mmol) Allylcyanoguanidin **9** wurden in 10 ml Wasser vorgelegt und innerhalb von 10 Minuten 12,3 ml (16 Eq) 70%-ige Schwefelsäure zugetropft. Die Reaktionsmischung wurde für 45 Minuten unter Reflux erhitzt und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit Natriumcarbonat auf einen pH von 9 eingestellt. Nach abrotieren des Lösemittels am Rotationsverdampfer wurde der verbleibende Feststoff mit Methanol unter Zuhilfenahme eines Ultraschallbads extrahiert, abfiltriert und die flüssige Phase über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach einrotieren und trocknen im Hochvakuum (10^{-3} mbar) verblieb ein schwach orange gefärbter Feststoff, der in 25 ml Aceton umkristallisiert wurde. Allylguanylharnstoff **13** wurde als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 1,716 g (12,07 mmol, 85 %) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ = 8.68 – 6.66 (br, 3H), 5.89 – 5.72 (m, 1H), 5.24 – 5.03 (1H), 5.13 – 5.03 (m, 2H), 3.84 – 3.67 (m, 2H), 3.54 – 3.09 (br, 1H). **$^{13}\text{C-NMR}$** (100 MHz, DMSO- d_6) δ = 157.5, 155.2, 134.1, 116.4, 43.1. **IR:** ν (cm^{-1}) (rel. int.) = 3366 (m), 3151 (m), 3016 (m), 2902 (w), 1656 (s), 1626 (vs), 1390 (m), 1042 (vs), 996 (s), 970 (m), 930 (s), 748 (m), 633 (m), 606 (m), 584 (m), 544 (s). **Massenspektrometrie:** m/z (DEI+): 142,1 [M].

Synthese von Polyglycidylaminhydrochlorid (**18**)

20,35 g (205,56 mmol) Polyglycidylazid wurden in 50 ml THF vorgelegt. Im Verlauf einer Stunde wurde unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung aus 107,83 g (411,11 mmol, 2 Eq) Triphenylphosphan in 400 ml THF zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde refluxiert, bis im Infrarotspektrum der Lösung keine Azidbande mehr zu erkennen war (16 Stunden). Der Ansatz wurde am Rotationsverdampfer auf das halbe Volumen reduziert und unter Rühren 450 ml Wasser zugegeben, wodurch ein weißer Niederschlag entstand. Die Reaktionsmischung wurde für weitere 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und abfiltriert. Das Filtrat wurde nochmals mit 300 ml Wasser versetzt, für eine Stunde gerührt und abfiltriert. Mit konzentrierter Salzsäure wurde ein pH-Wert von 2 eingestellt und 5 Mal mit 80 ml Dichlormethan extrahiert. Nach Abrotieren und Trocknen am Hochvakuum wurden 18,54 g (169 mmol, 83 %) **18** orangefarbener, gelartiger Feststoff erhalten.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 8.88 - 7.97(br, 2H), 4.26 – 3.40 (br, 4H), 3.23 – 2.83 (br, 1H). **¹³C-NMR** (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ = 75.5, 75.4, 75.4, 75.3, 75.2, 68.6, 68.5, 47.6. **IR:** ν (cm⁻¹) (rel. int.) = 3389 (m), 2885 (s), 1600 (m), 1482 (s), 1349 (m), 1328 (m), 1263 (w), 1090 (s), 1013 (s), 939 (m), 912 (m), 821 (w).

Synthese von Polyglycidylcyanoguanidin (**19**)

6,01 g (54,86 mmol) Polyglycidylaminhydrochlorid **18** wurden in 50 ml *iso*-Propanol suspendiert und zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von 6,10 g (68,58 mmol, 1,25 Eq) Natriumdicyanamid wurde die Reaktionsmischung 72 Stunden refluxiert. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Mischung wurde abfiltriert und mit Isopropanol nachgewaschen. Der verbliebene Feststoff wurde 15 Minuten in 80 ml Wasser gerührt, abfiltriert und zwei Mal mit 40 ml Wasser nachgewaschen. Nach Trocknen des Feststoffs wurde **19** in einer Ausbeute von 4,842 g (30,62 mmol, 56 %) als farbloses Pulver erhalten.

IR: ν (cm⁻¹) (rel. int.) = 3319 (m), 2892 (m), 2631 (w), 2253 (m), 2175 (s), 2140 (vs), 1630 (s), 1556 (vs), 1452 (m), 1425 (m), 1340 (m), 1080 (s), 992 (m), 942 (m), 884 (w), 720 (w), 647 (w).

4.5 Literaturverzeichnis

- [28] E. Landsem, T. L. Jensen, F. K. Hansen, E. Unneberg, T. E. Kristensen, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2012**, 37, 581-591.
- [58] M. P. Hong, Y. J. Yim, B. H. Jeong, G. H. Baek, Y. C. Park, *Polym. Korea* **1996**, 20, 565-571.
- [59] C. S. Kim, *Filler reinforcement of polyurethane binder using a neutral polymeric bonding agent*, Patent US4915755A,US4915755A, Kim, C. Sue, USA **1990**
- [60] H.-S. Kim, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **1999**, 24, 96-98.
- [61] P. Zhang, A. Pang, G. Tang, J. Deng, *Applied Surface Science* **2019**, 493, 131-138.
- [62] W. Hu, Y. Su, L. Zhou, A. Pang, R. Cai, X. Ma, S. Li, *Molecules* **2014**, 19, 1353-1366.
- [63] C. S. Kim, P. N. Noble, C. H. Youn, D. Tarrant, A. Gao, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **1992**, 17, 51-58.
- [64] V. P. Zubov, M. V. Kumar, M. N. Masterova, V. A. Kabanov, *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1979**, 13, 111-131.
- [65] A. Sen, S. Liu, *Process for polymerization of allylic compounds* Patent US6303723B1, USA **1999**
- [66] V. Hartdegen, *Energetic Polymers and Plasticizers Based on Organic Azides, Nitro Groups and Tetrazoles*, Ph.D. thesis, Ludwig-Maximilians-Universität (München), **2016**.

5 Anwendung von polymeren Haftvermittlercoatings

"Scientists study the world as it is,
engineers create the world that never has been."

Theodore von Kármán (1881 – 1963)

5.1 Coating von ADN-Partikeln

5.1.1 Prozessbeschreibung

[REDACTED]

[REDACTED]



[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]

[REDACTED]



5.1.2 Korngrößenverteilung

Die Korngrößenverteilung der geccoateten Prills wurde per Laserbeugung an einem Lasediffraktometer *Horiba LA-950* der Firma Retsch untersucht. Im Anhang (Abschnitt 8.3) sind die Messkurven gezeigt, Tabelle 7 fasst die erhaltenen Messwerte zusammen. Die Angabe d_{XX} beschreibt dabei die Korngröße, die XX Prozent aller vermessenen Partikel aufweisen, der d50-Wert der Referenzpartikel bedeutet also bspw. das 50 % aller Partikel kleiner als 155,2 μm sind. Die Kenngröße „Span“ errechnet sich aus $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$ und ist ein Maß für die Verteilungsbreite der ermittelten Werte.

Insgesamt sind durch die Beschichtung nur geringe Veränderungen der Korngrößen zu beobachten, die mittlere Korngröße wird von den Polymeren PBA-5, PBA-7, PBA-9 und PBA-13 um 10 - 15 % erhöht. Speziell die mit PBA-3 und PBA-6 beschichteten Partikel weisen einen erhöhten Anteil der feinen Kornfraktion im Bereich 2 – 20 μm auf, der wahrscheinlich durch mechanischen Abrieb zustande kommt. Die mit PBA-5 und PBA-7 beschichteten Proben zeigen zudem einen erhöhten Anteil an Partikeln mit Korngrößen > 500 μm (bis hin zu Anteilen mit 900 μm bei PBA-5), Ursache dafür ist die Agglomeration der entstandenen Partikel durch „Verkleben“ der Polymerschicht während dem Coatingprozess. Durch Agglomeration und Abrieb vergrößern sich in allen Proben die Anteile grober und feiner Partikel, was sich deutlich an den vergrößerten Werten der Verteilungsbreite zeigt.

Tabelle 7: Korngrößenverteilung der beschichteten ADN-Prills aus Laserdiffraktometrie

Coating	d50 [μm]	d10 [μm]	d90 [μm]	Span*
Referenz	155,2	72,8	254,7	1,17
PBA-3	147,6	50,9	252,1	1,36
PBA-5	187,1	51,8	370,6	1,70
PBA-6 (1%)	152,0	38,2	262,6	1,48
PBA-6 (3%)	171,0	55,3	284,7	1,34
PBA-7	180,9	46,6	330,0	1,57
PBA-8	156,7	35,7	275,0	1,53
PBA-9	177,4	63,9	299,8	1,33
PBA-13	170,8	70,0	291,3	1,30

* Verteilungsbreite, entspricht $(d_{90}-d_{10})/d_{50}$

5.1.3 Mikroskopische Untersuchung der beschichteten Partikel

Unter dem optischen Mikroskop bestätigen sich die Erkenntnisse aus den Korngrößenmessungen: In den meisten Proben sind nur wenige Agglomerate zusammenhaftender Partikel zu erkennen. Form und Größe der Prills bleiben nahezu unverändert (Abbildung 48 a–c). Vereinzelt finden sich jedoch große, zusammenhängende Cluster (Abbildung 48 d), in den Proben mit PBA-5 und PBA-7 als Coating sind diese Agglomerate insgesamt deutlich größer und häufiger ausgeprägt. Anzahl und Ausprägung der Agglomeration korrelieren nicht mit der Zusammensetzung oder Menge der verwendeten Polymere, Ursache für die Zusammenlagerung in bestimmten Proben ist vermutlich zu wenig Bewegung des Pulverbetts während der Trocknung. Dadurch können sich zwischen beschichteten Partikeln zusammenhängende Polymerbrücken bilden. In einer zweiten Untersuchung wurde je eine Spatelspitze Referenzmaterial und mit 3 % PBA-6 beschichtete ADN-Prills unter dem Mikroskop mit einem Tropfen destilliertem Wasser versetzt und dabei Auflösungsverhalten und verbleibende Überreste beobachtet.

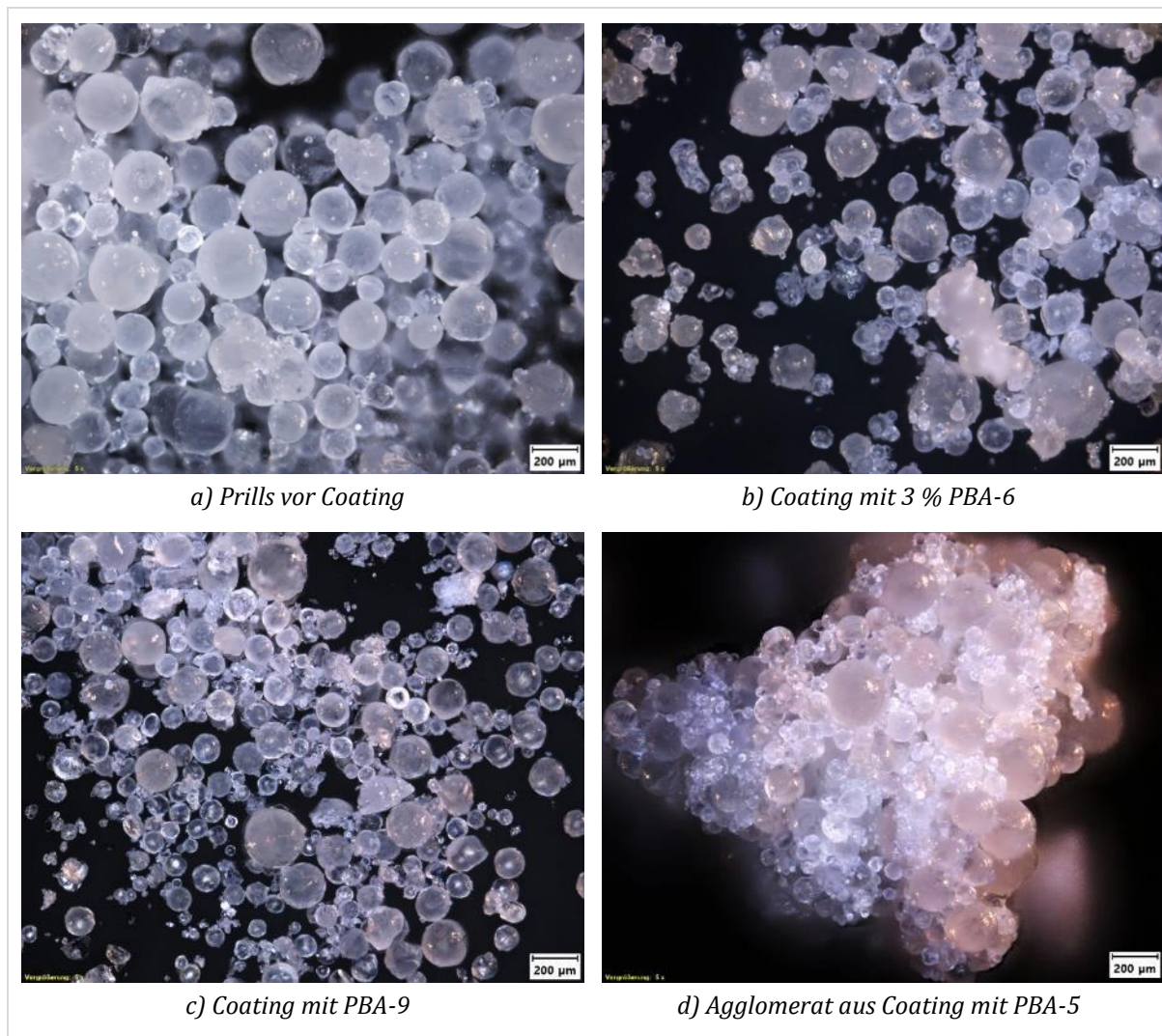


Abbildung 48: optische Mikroskopie diverser beschichteter Partikel

Die Zeit bis zur vollständigen Auflösung der ADN-Partikel erhöht sich durch das Coating im Schnitt um 30 %, es verbleiben deutlich erkennbare, hohle Polymerhüllen. In Abbildung 49 ist links die Momentaufnahme eines einzelnen, beschichteten Partikels zwei Sekunden nach Aufbringen des Wassertropfens abgebildet, deutlich sind dabei die Hülle des Coatings und noch ungelöstes ADN zu erkennen. Untersuchung der verbleibenden Polymerhüllen nach der vollständigen Auflösung von ADN (Abbildung 49 rechts) zeigt zum Großteil durchgehend geschlossene, kugelförmige Hohlkörper mit wenigen Löchern oder Fehlstellen. In jeder Probe wurden lediglich die gezeigten Polymerhohlkörper gefunden - die Abwesenheit von kompaktem Polymergranulat zeigt, dass die gesamte eingesetzte Menge an Polymer wie gewünscht auf die ADN-Partikel aufgebracht wurde.

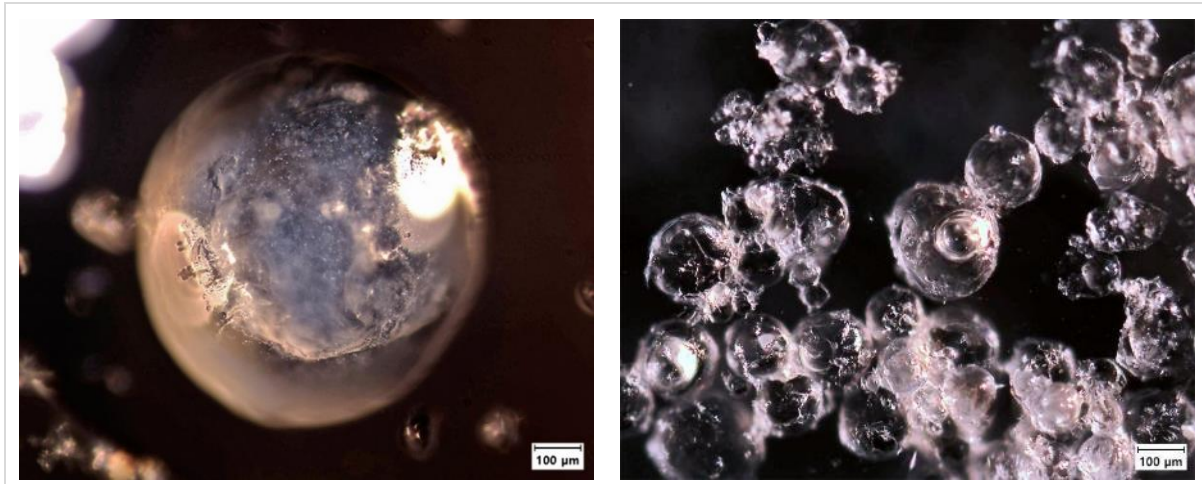


Abbildung 49: Mikroskopaufnahmen aus Auflösungsversuchen (3 % PBA-6 Coating). Links: einzelner Partikel zwei Sekunden nach Aufbringen von Wasser, Rechts: verbleibende Polymerhüllen

Im Rasterelektronenmikroskop (REM) zeigen sich beschichtete Partikel im Vergleich zum Ausgangsmaterial mit einer relativ gleichmäßigen, rauen Oberfläche (eine beispielhafte Aufnahme mit PBA-5-Coating siehe Abbildung 50). Die Beschichtung bedeckt nahezu die gesamte Oberfläche der untersuchten Partikel, nur vereinzelte Bereiche mit freiliegendem ADN sind zu erkennen.

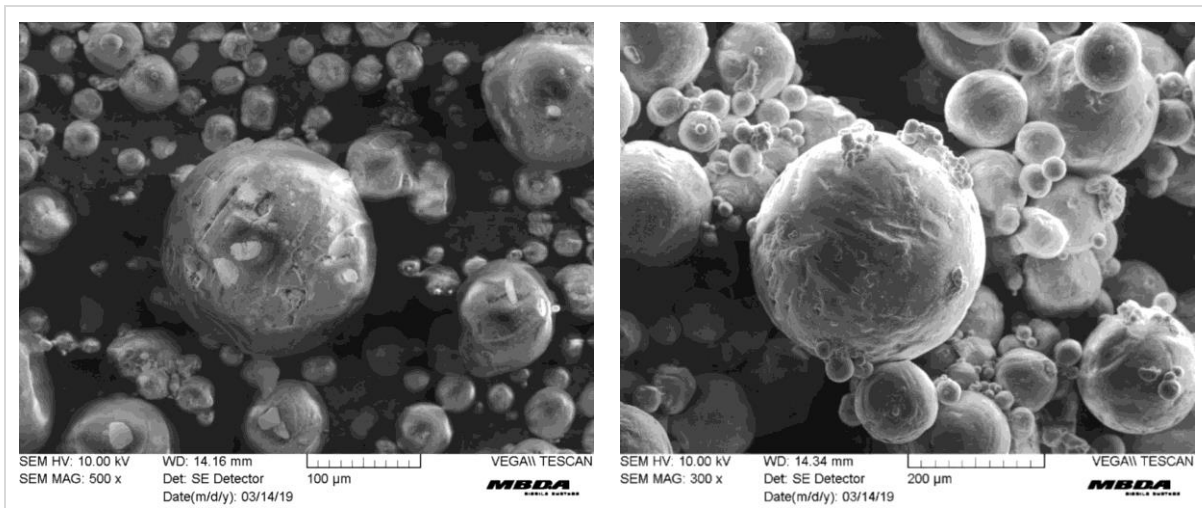





Abbildung 50: REM-Aufnahmen von unbeschichtetem (links) und mit 1 % PBA-5 beschichtetem Partikel (rechts)

Eine Untersuchung der atomaren Zusammensetzung auf der Oberfläche beschichteter Prills mit energiedispersiver Röntgenanalyse (EDX) war nicht erfolgreich, durch die hohe Energie des Röntgenstrahls wird ein Loch in die Polymerhülle gebrannt und das darunterliegende ADN zersetzt sich.

5.1.4 Beschichtungsanalyse mit konfokaler Raman-Spektroskopie

Um die Schichtdicke und Verteilung der erhaltenen Polymercoatings zu untersuchen, wurde ein ADN-Partikel mit 3%-igem PBA-6 Coating per konfokaler Ramanmikroskopie untersucht. Im Gegensatz zu herkömmlichen Ramanspektrometern wird im konfokalen Aufbau der reflektierte Lichtstrahl durch eine Lochblende vor dem Detektor fokussiert. Gleichzeitig wird auch der Strahl des anregenden Laserlichts durch eine Blende auf einen in alle Raumrichtungen eng begrenzten Punkt fokussiert. Bringt man nun den Fokus von Anregungs- und Beobachtungspunkt in Deckung, sind beide konfokal und das detektierte Spektrum wird nicht von gestreutem Licht benachbarter Bereiche beeinflusst. Auf diese Weise kann durch punktweises Rastern ein dreidimensionaler Scan erstellt werden, der für jeden einzelnen Bildpunkt das lokale Ramanspektrum ermittelt. Damit sind nicht nur zweidimensionale Abbildungen von Oberflächen möglich, sondern auch die Vermessung der räumlichen Veränderung in die Tiefe (z-Richtung).^[67] Auf diese Weise kann bei beschichteten Proben die Dicke und Homogenität des Coatings beurteilt werden.

Für die vorliegenden Untersuchungen wurde ein beschichteter ADN-Partikel mit einem Mikroskop des Typs „*LabRAM HR Evolution*“ der Firma Horiba untersucht. Ausgehend von der Oberfläche des Partikels wurde eine Fläche von 93 μm x 98 μm ausgewählt, die dann bis in eine Tiefe von 35 μm vermessen wurde. Insgesamt wurden 2890 Einzelspektren aufgenommen, die Messpunkte dabei mit einem Abstand von je 6 μm in x- und y-Richtung sowie 4 μm in z-Richtung gewählt (siehe Abbildung 51 links). Für die nachfolgende Auswertung wurde entschieden, das Mapping anhand charakteristischer Wellenlängen in den Ramanspektren der reinen Einzelkomponenten ADN und PBA-6 festzulegen (Abbildung 52): Das Vorliegen von Signalen der C-H-Schwingungen im Wellenzahlenbereich von 2800 cm^{-1} bis 3070 cm^{-1} kennzeichnet vorwiegend das Polymercoating, Signale  im Bereich von  cm^{-1} bis  cm^{-1} hingegen ADN.

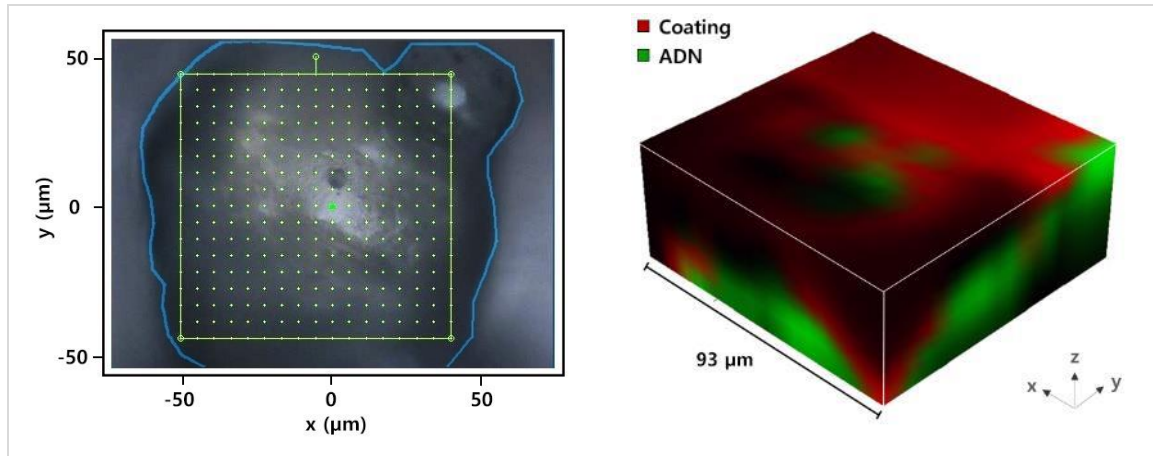


Abbildung 51: Bild aus optischem Mikroskop mit überlagertem Aufnahmeraster (links).
Dreidimensionale Darstellung des vermessenen Volumenkörpers (rechts).

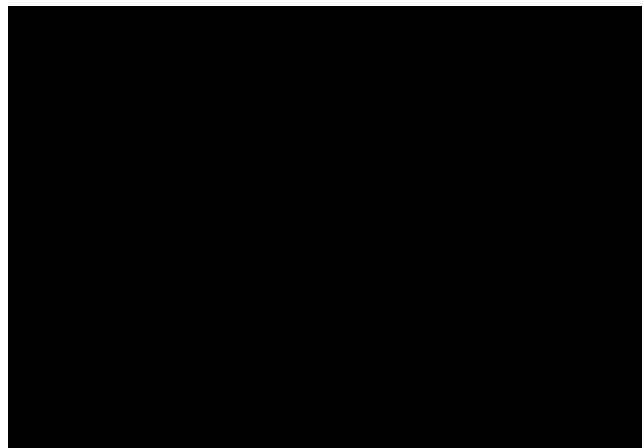


Abbildung 52: Raman-Spektren von den Reinstoffen ADN und PBA-6. Farbliche Markierungen kennzeichnen die Spektralbereiche, die als Indikator für das Raman-Mapping verwendet wurden

In Abbildung 51 ist rechts der so erhaltene, dreidimensionale Volumenkörper dargestellt. Rote Pixel stellen dabei Bereiche dar, welche C-H-Schwingungen aufweisen und dementsprechend dem Polymer zugerechnet werden. Grüne Bereiche kennzeichnen Volumenelemente, in denen nur charakteristische Schwingungen des ADN vorliegen. Mit den erhaltenen Daten können nun beliebige Schnitte und Detailbereiche betrachtet werden, in Abbildung 53 sind beispielhaft die Flächen aus Schnitten in der y,z-Ebene (links) bzw. x,y-Ebene (rechts) dargestellt.

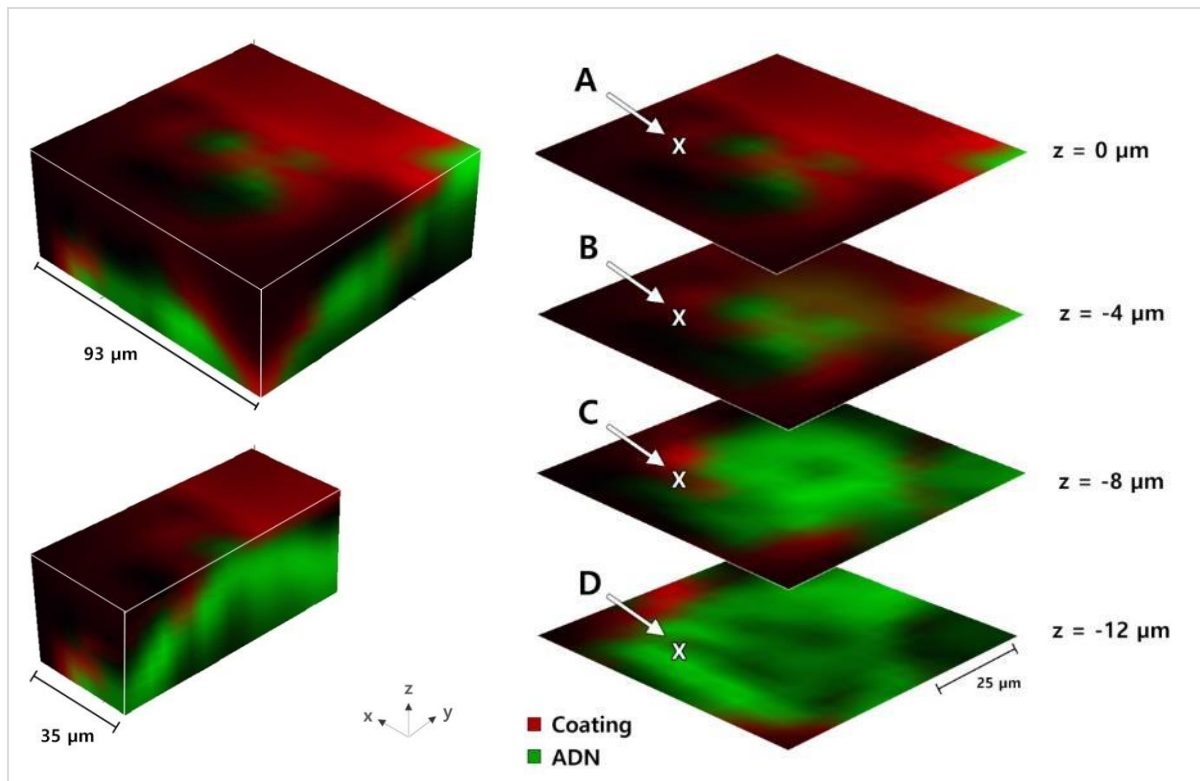


Abbildung 53: Schnittbilder aus Raman-Mapping eines beschichteten ADN-Partikels. Links: Ausgangskörper und Schnitt in y,z-Ebene. Rechts: Schnittebenen in x,y-Ebene mit markierten Messpunkten aus Detailstudie.

Es zeigt sich, dass das Polymercoating die Partikeloberfläche fast vollständig benetzt, lediglich ein kleiner Bereich des ADN liegt frei vor (kleine grüne Flächen in der obersten x,y-Ebene, Abbildung 53 rechts). Die Polymerschicht lagert sich ohne Hohlräume auf der leicht unebenen Oberfläche der Partikel an und weist eine unregelmäßige Schichtdicke zwischen 4 µm und 12 µm auf. Insgesamt ist die Homogenität des Coatings nicht perfekt, aber mehr als ausreichend für die angestrebte Wirkung. Ideal wäre eine komplette und einheitlichere Benetzung des ADN-Partikels, allerdings ist das Ergebnis für das gewählte Coatingverfahren als sehr gut zu bewerten.

Um einen weiteren Eindruck der Methodik zu vermitteln, wurden vier Messpunkte ausgewählt, deren Position lediglich in z-Richtung von aussen nach innen variiert. Damit ist die Veränderung der lokal vorliegenden Spektren im Abstand von jeweils 4 µm zugänglich. Punkt A liegt dabei direkt auf der Partikeloberfläche ($z = 0 \mu\text{m}$), Punkt D im Inneren des Partikels ($z = -12 \mu\text{m}$, siehe Abbildung 53).

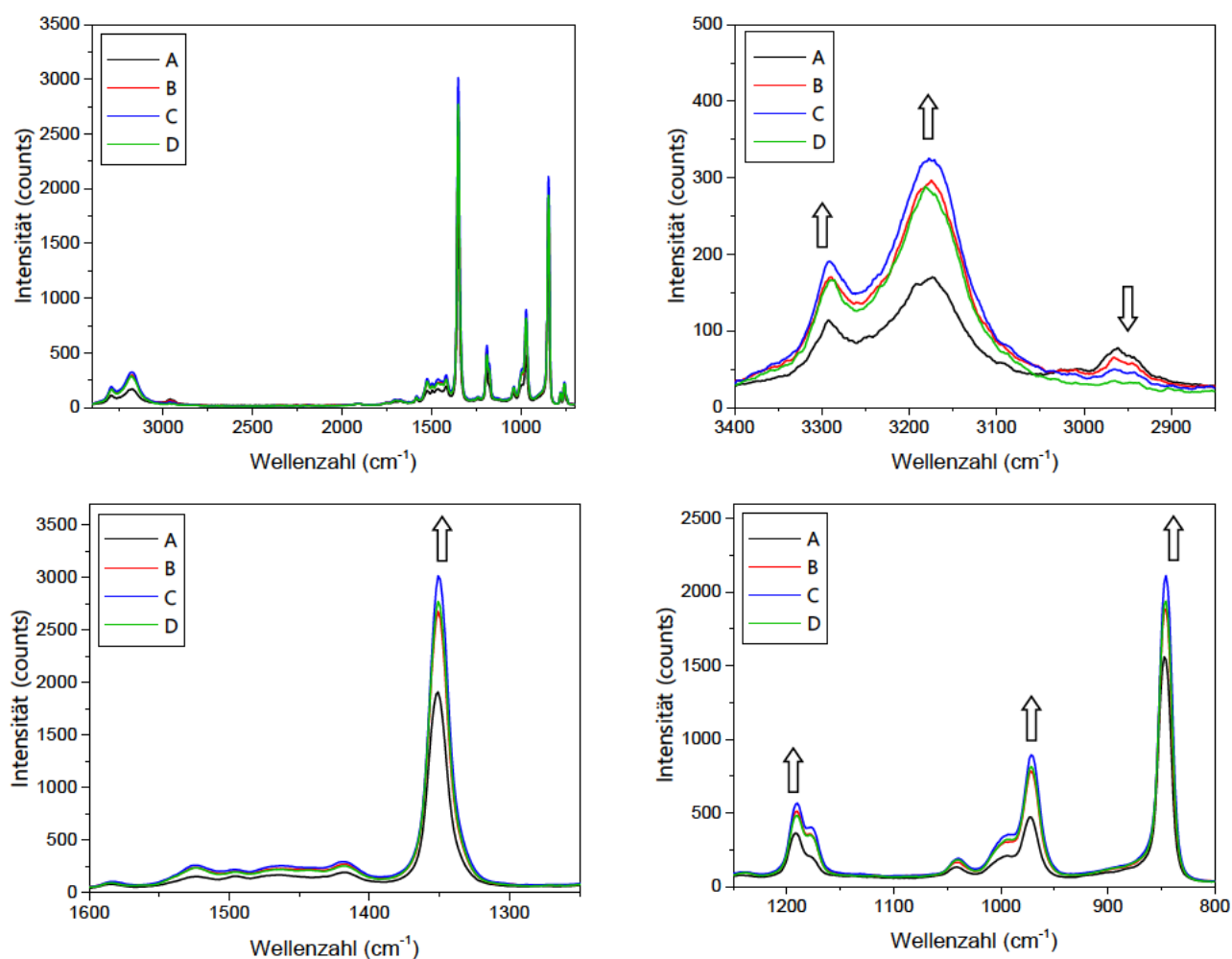


Abbildung 54: Spektren aus Raman-Mapping von gecoatetem ADN-Partikel. A, B, C und D bezeichnen die in Abbildung 53 gezeigten Messpunkte von aussen (A) nach innen (D).

Die entsprechenden Spektren, sowie verschiedene Ausschnitte daraus sind in Abbildung 54 dargestellt, Pfeile kennzeichnen die Veränderung der Signalintensität von A nach D. Wie erwartet, nimmt die Intensität der C-H-Schwingungsbande bei 2950 cm^{-1} von aussen nach innen ab. Im Gegensatz dazu nehmen charakteristische Banden von ADN wie beispielsweise N-H-Streckschwingungen von NH_4^+ im Bereich 3350 cm^{-1} bis 3150 cm^{-1} , symmetrische und asymmetrische out of phase-Schwingungen der NO_2 -Gruppen bei 1181 cm^{-1} bzw. 1351 cm^{-1} oder die symmetrische N_3 -Streckschwingung bei 971 cm^{-1} an Intensität deutlich zu. Die Wellenzahl der Peakmaxima ändert sich im genannten Verlauf nicht, was den Schluss zulässt das sich von außen nach innen keine wesentlichen Änderungen der Bindungsstärken oder -winkel des Dinitramid-Anions (bspw. durch Wechselwirkungen oder veränderten räumlichen Aufbau) ergeben. Anhand der Signalintensitäten im C-H-Schwingungsbereich von 2900 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} (Abbildung 54 rechts oben) ist erkennbar, dass das aufgebrachte Coating an dieser Stelle eine Stärke

5 Anwendung von polymeren Haftvermittlercoatings

von ca. 8 μm aufweist. Zum Vergleich wurde an einzelnen durch ADN-Extraktion mit Wasser erhaltenen reinen Polymerhüllen unter dem optischen Mikroskop die Schichtdicke vermessen (siehe Abbildung 55), dabei finden sich Werte zwischen 1 μm und 8 μm . Bei Partikeln mit 1 % Coating waren die Polymerhüllen nach Extraktion zu filigran und brüchig, um sinnvoll untersucht werden zu können. Auch für die konfokale Raman-Spektroskopie war die Schichtdicke bei 1 % Coatings zu gering, um belastbare Messungen zu erhalten.

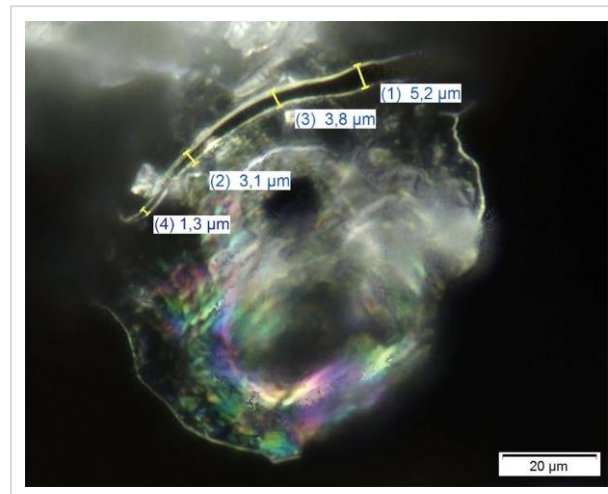


Abbildung 55: Detailaufnahme vom Teilstück einer getrockneten Polymerhülle von PBA-6 (3 %)

Zusammengefasst ergibt sich aus Korngrößenverteilung, Mikroskopie und spektroskopischen Untersuchungen, dass die zuvor hergestellten Polymere im gewählten Verfahren sehr gut auf ADN-Prills als Coating aufgebracht werden können. Man erhält Polymerhüllen mit einer Schichtdicke zwischen 1 μm und 8 μm , die eingesetzten Polymere werden nahezu vollständig an die Partikeloberfläche angelagert. Das simple Beschichtungsverfahren per Rotationsverdampfer konnte überraschend gute Ergebnisse erzielen. Eine Verbesserung der Coating-Homogenität müsste durch eine umfangreiche, verfahrenstechnische Studie ermittelt werden, die deutlich über den Rahmen dieser Arbeit hinausgeht. Denkbar wären hier beispielsweise Methoden wie Wirbelschicht-Verfahren (sog. spray coating).^[68]

5.1.5 Thermisches Verhalten und Sensitivität beschichteter ADN-Partikel

Von den beschichteten ADN-Partikeln wurden DSC- und TGA-Messungen durchgeführt, um die Auswirkung des verwendeten Coatings auf das Zersetzungsverhalten zu untersuchen. Die Messungen wurden in beiden Verfahren in gelochten Aluminiumoxidtiegeln mit einer Heizrate von 10 K/min und Luft als Spülgas durchgeführt. Wie bei allen Arbeiten mit ADN wurde in der Auswertung der DSC-Daten besonderes Augenmerk auf den Bereich um 60 °C gelegt: eine mögliche Unverträglichkeit/Zersetzung von ADN ist in diesem Bereich als endothermer Peak erkennbar. Ursache dafür ist das bei der Zersetzung entstehende Ammoniumnitrat, welches mit ADN ein Eutektikum mit Schmelzpunkt im Bereich 60 °C bildet. In keiner der Proben konnte ein entsprechendes Signal gefunden werden, was auf gute Verträglichkeit zwischen den verwendeten Coatings und ADN hinweist. In Tabelle 8 sind die Schmelz- und Zersetzungstemperaturen aus DSC- und TGA-Messungen zusammengefasst, Abbildung 56 und Abbildung 57 zeigen die entsprechenden Messkurven.

Tabelle 8: Kenndaten aus DSC- und TGA-Experimenten

Coating	DSC T _{melt} [°C] *	DSC T _{Onset} [°C] #	TGA T _{Onset} [°C] †
<i>keines (Referenz)</i>	92,8	152,2	170,1
PBA-3	92,7	170,2	173,1
PBA-5	92,5	168,8	171,2
PBA-6 (1 %)	93,4	157,6	174,7
PBA-6 (3 %)	93,5	158,7	173,5
PBA-7	93,5	158,8	174,1
PBA-8	93,5	154,8	175,0
PBA-9	93,3	162,5	173,7
PBA-13	93,3	156,0	172,2

* Onset-Temperatur des Schmelzpeaks in DSC-Messung | # Onset-Temperatur des Zersetzungspeaks in DSC-Messung | † Onset-Temperatur der Zersetzung in TGA-Messung

5 Anwendung von polymeren Haftvermittlercoatings

Wie anhand der Onset-Temperaturen von DSC und TGA ersichtlich, findet durch das Coating eine leichte Stabilisierung des ADN statt, der Beginn der Zersetzung wird in beiden Messverfahren leicht zu höheren Temperaturen verschoben. Besonders ausgeprägt ist der Unterschied in den DSC-Messungen der Proben mit PBA-3, PBA-5 und PBA-9 als Coating zu sehen: hier wird der Zersetzungspunkt um bis zu 18 K zu höheren Temperaturen verschoben. Diese Verschiebung ist jedoch nicht auf eine massive Stabilisierung zurückzuführen, sondern auf einen deutlich steileren Anstieg des Messsignals (Siehe Abbildung 56) – durch das normierte Auswertungsverfahren wird ein späterer Onset bestimmt.

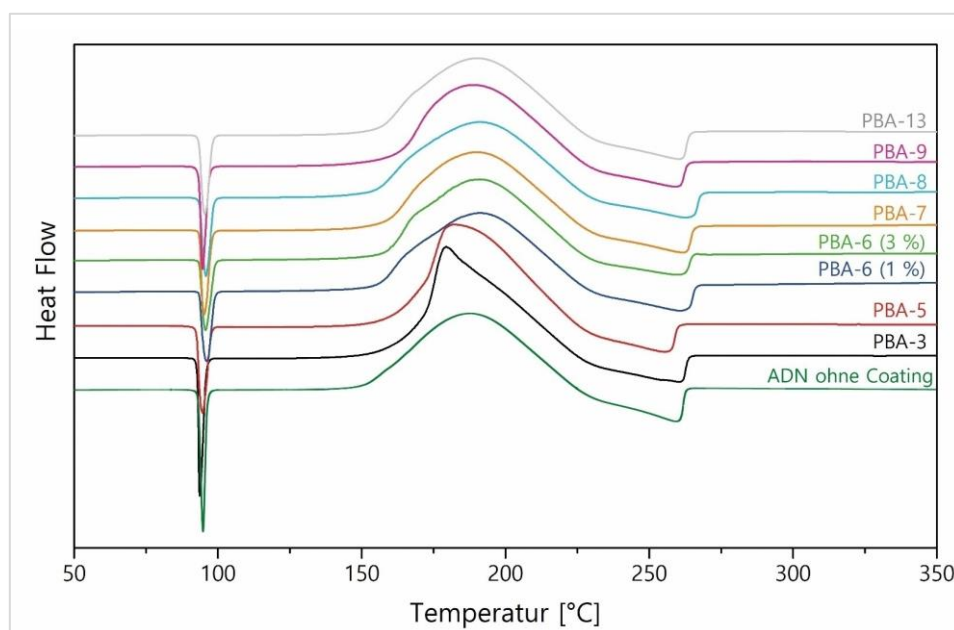


Abbildung 56: DSC-Kurven der beschichteten ADN-Prills

Aussagekräftiger ist in diesem Fall die Thermogravimetrie. Hier wird ohne Mess- und Auswertungseffekte deutlich, dass durch die genutzten Coatings der Zersetzungspunkt im Vergleich zu unbeschichteten Prills leicht zu höheren Temperaturen verschoben wird ($\Delta T_{\text{onset}} = 1,0 - 4,9 \text{ °C}$) und damit eine stabilisierende Wirkung eintritt. Eine Korrelation zur Zusammensetzung der verwendeten Polymere lässt sich nicht ausmachen.

Der Schmelzpunkt der beschichteten Partikel ändert sich im Vergleich zum Ausgangsmaterial im Rahmen der Messgenauigkeit nicht, es finden sich Werte von 92,5 °C bis 93,5 °C.

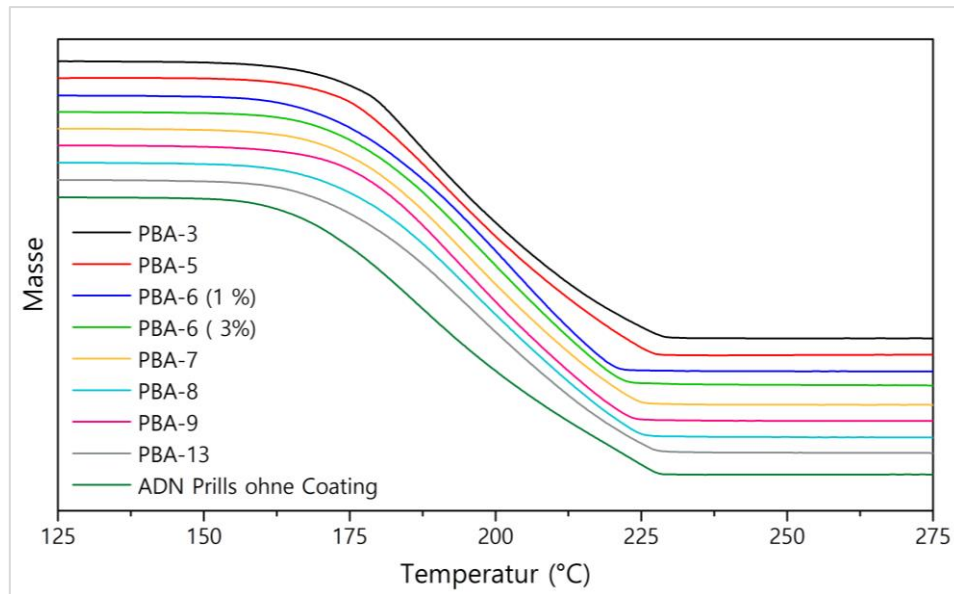


Abbildung 57: TGA-Kurven der beschichteten ADN-Prills

Neben der thermischen Stabilität sind für den Umgang in größeren Mengen und auf technischen Anlagen insbesondere die Empfindlichkeiten gegen mechanische Belastung wie Reibung und Schlag von Interesse. Messungen der Sensitivitäten (Tabelle 9) zeigen, dass die beschichteten Partikel zum Teil deutlich weniger schlagempfindlich sind als das Ausgangsmaterial, so wird die für eine Auslösung benötigte Schlagenergie durch die Coatings PBA-7, PBA-8 und PBA-13 fast verdoppelt. Ob es sich dabei um einen Effekt des Coatings oder statistische Ausreisser handelt kann nicht mit Sicherheit bestätigt werden, da die Schlagempfindlichkeit von ADN-Partikeln üblicherweise weniger von der Oberfläche, sondern massiv von der Güte und Qualität ihrer Kristallgitter abhängt. So finden sich für kristallines Rohmaterial üblicherweise Schlagempfindlichkeiten zwischen 7 Nm und 9 Nm, während Prills je nach Herstellungsverfahren diverse Fehl- und Störstellen im Kristallgitter aufweisen und mit 3 bis 5 Nm oft deutlich sensitivier sind. Im vorliegenden Fall ist insgesamt eine leichte Erniedrigung der Sensitivitäten zu erkennen, auch die Reibempfindlichkeit wird von vielen der Coatings etwas reduziert.

Tabelle 9: Reib- und Schlagempfindlichkeit beschichteter ADN-Prills

Coating	Schlagempfindlichkeit [Nm]	Reibempfindlichkeit [N]
keines (Referenz)	4	240
PBA-3	5	283
PBA-5	4	240
PBA-6 (1 %)	4	240
PBA-6 (3 %)	4	240
PBA-7	7,5	240
PBA-8	7,5	288
PBA-9	5	192
PBA-13	7,5	288

5.2 Anwendung im Treibstoffsystem

5.2.1 Handversuche

Um die grundsätzliche Eignung der beschichteten ADN-Partikel beim Einsatz in Composit-Treibstoffen zu untersuchen, wurde zunächst eine Versuchsreihe mit Kleinansätzen à 80 g Treibstoffmasse durchgeführt. Dabei wurde je ein Ansatz mit acht der verschiedenen, beschichteten Prills sowie einer unbehandelten Referenz durchgeführt. Die Treibstoffe waren alle nach der Formulierung in Tabelle 10 zusammengesetzt und wurden für 10 Minuten von Hand gemischt. Nach Ende der Mischzeit wurde die noch flüssige Treibstoffmasse jeweils im Exsikkator entgast und anschließend in eine handelsübliche Silikonbackform zum Aushärten gefüllt. Nach 10 Tagen bei 50 °C waren die Treibstoffproben zu einheitlichen Blöcken mit den Maßen 7,5 cm x 2,2 cm x 2,5 cm ausgehärtet.

Tabelle 10: Zusammensetzung der Treibstoffmischung für Handversuche

Komponente	Massen-%
Präpolymer, OH-terminiert	██████████
Härter (Isocyanate)	██████████
ADN Prills, beschichtet	██████████
ADN, 10 µm	██████████
Diphenylamin*	██████████
Additive#	██████████
NCO/OH	██████████
Bindergehalt	██████████

* Stabilisator | # Härtungskatalysatoren etc.

Im Versuch mit PBA-3 zeigte sich, dass die beschichteten Partikel außerordentlich schlecht vom Bindersystem benetzt werden - es musste viel Kraft aufgewendet werden um eine einigermaßen homogene Mischung zu erhalten. Das resultierende Ergebnis war keine fließfähige Masse und musste in Form gespachtelt werden (siehe Abbildung 58a). Alle anderen beschichteten Partikel zeigten ein gutes Benetzungs- und Mischverhalten. Bei keiner der Proben konnten Anzeichen einer Unverträglichkeit (Härtungsstörungen, Gasbildung o.Ä.) festgestellt werden.

Im Vergleich zum üblicherweise verwendeten, maschinellen Mischverfahren sind die erhaltenen Treibstoffe deutlich weniger homogen. Das liegt zum einen daran, dass beim händischen Mischen nicht die benötigten Scherkräfte aufgebracht werden können. Zum anderen wird beim Rühren und Kneten per Spatel Luft mit in die Formulierung eingearbeitet, die im Nachgang nur zu einem geringen Teil entfernt werden kann und so als kleine Gasbläschen und Fehlstellen im fertigen Treibstoff verbleibt. Maschinell wird dieser Nachteil durch Mischen und Gießen im Vakuum umgangen.

5 Anwendung von polymeren Haftvermittlercoatings

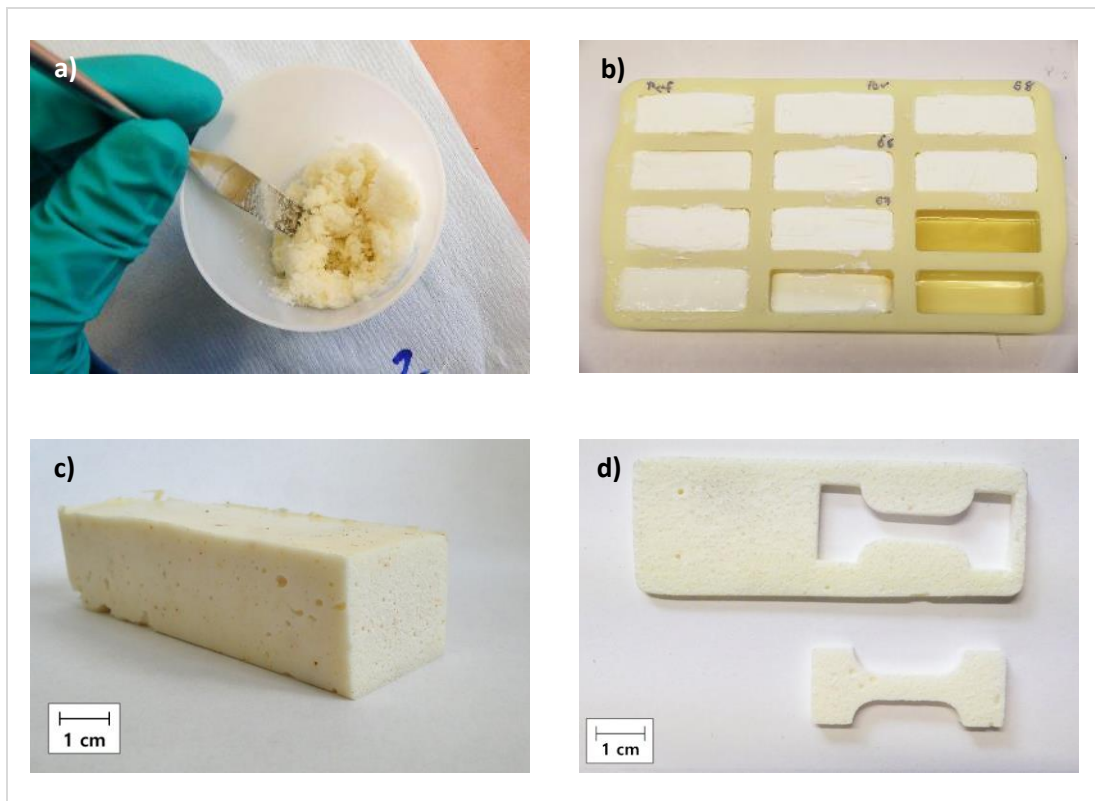


Abbildung 58: Handversuche mit beschichteten ADN-Prills a) Schlechte Benetzbarkeit mit PBA-3
b) Proben in Silikonform c) fertiger Treibstoffblock d) 4 mm-Scheibe und Zugversuchskörper

Wegen der genannten Nachteile haben manuell hergestellte Treibstoffmischungen meistens schlechte und inhomogene mechanische Eigenschaften. Trotzdem sollte mit den vorliegenden Versuchen untersucht werden, ob anhand einer veränderten Kurvenform im Zugversuch eine Haftvermittler-Wirkung der eingesetzten Coatings zu erkennen ist. Dafür wurden aus den Treibstoffproben kleine Zugversuchskörper herausgearbeitet: Die erhaltenen Treibstoffblöcke wurden in 4 mm dicke Scheiben geschnitten, aus denen Zugknochen in sog. „Mini-Dog“-Geometrie (Maße siehe Anhang 8.4.2) ausgestanzt wurden. Die erhaltenen Prüfkörper wurden bei 20 °C mit einer Geschwindigkeit von 10 mm/min gezogen. Da die Videoauswertung der Zugprüfmaschine bei einigen Proben Fehlermeldungen bei Dehnungen > 100 % erzeugte, wurden die Messwerte aus der Auswertung des Traversenwegs bewertet. In Abbildung 59 sind repräsentative Messkurven für jede Probe dargestellt.

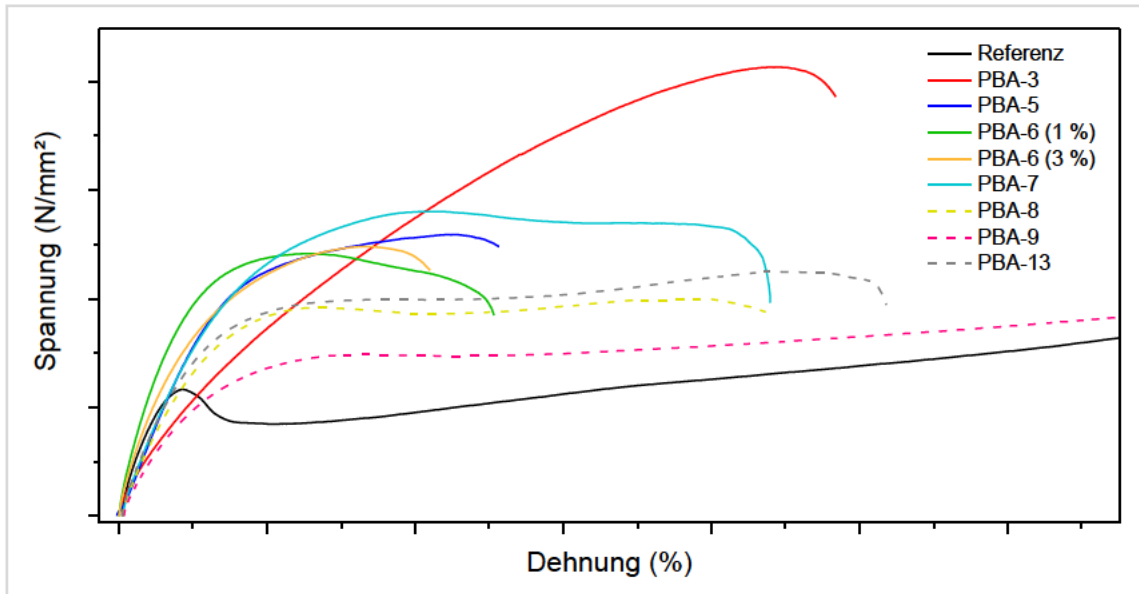


Abbildung 59: Zugversuchskurven aus Handversuchen mit beschichteten ADN-Prills

Wie zu erkennen, verbessern die eingesetzten Beschichtungen die mechanischen Eigenschaften zum Teil erheblich. Insbesondere die Zugfestigkeit wird bei den Proben mit PBA-3- und PBA-7-Coating durch die Beschichtung um den Faktor 3 bzw. 2 erhöht. Auch wird bei fast allen Proben im Vergleich zur unbeschichteten Referenz die Ablösung des Binders von den Partikeln deutlich zu höheren Dehnungen verschoben. Kennzeichnend dafür ist der länger ausgeprägte linearen Bereich am Anfang der Messkurve. Besonders gut sichtbar ist das bei den Proben mit PBA-3, PBA-5, PBA-7 sowie 3 % PBA-6.

An dieser Stelle sei nochmals betont, dass die im Handversuch hergestellten Proben durch Gaseinschlüsse und Inhomogenitäten nicht sinnvoll für einen direkten Vergleich der erhaltenen Zahlenwerte aus Zugversuchen herangezogen werden können. Das grundsätzliche Verhalten lässt sich jedoch gut am Verlauf der Messkurve ablesen. Dieser zeigt, dass das Konzept der in den vorigen Kapiteln entwickelten Haftvermittlercoatings grundsätzlich gut funktioniert.

5.2.2 Maschinelle Herstellung

Die zuvor qualitativ ermittelte Wirkung der hergestellten Haftvermittlerpolymere wurde in einer zweiten Versuchskampagne detaillierter untersucht, um sie zu quantifizieren und mögliche Abhängigkeiten in der Wirkung von Zusammensetzung und Menge des verwendeten Coatings auf die mechanischen Eigenschaften des fertigen Treibstoffs zu

5 Anwendung von polymeren Haftvermittlercoatings

aufzuklären. Dazu wurden aus den zuvor beschriebenen Versuchen sechs verschiedene Polymere ausgewählt und deren Synthese sowie das Partikel-Coating aufskaliert, so dass jeweils 200 g ADN-Partikel beschichtet wurden. Drei wesentliche Punkte und ihre Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften sollten in dem Versuchsprogramm untersucht werden:

- Das Verhältnis von Monomer D und Monomer C im Polymer
- Der Gehalt der jeweiligen, ADN-spezifischen Komponente
- Die Gesamtmasse des eingesetzten Coatings

Monomer A1 wurde für fünf der sechs Coatings als ADN-spezifische Komponente ausgewählt, zusätzlich sollte in einem Versuchslauf untersucht werden in wie weit der gänzlich andere Molekülaufbau in Monomer A2 für eine Veränderung der erreichbaren Eigenschaften sorgt. Art und Eigenschaften der ausgewählten Coatings sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Versuchsmatrix für maschinell hergestellte Treibstoffe

Coating	Monomer D/C [mol/mol]*	mol-% funktionelles Monomer #	Typ funktionelles Monomer †	Massen-% Coating §
Referenz (kein Coating)	-	0	0	0
PBA-6 (1 %)	■	■	■	1,0
PBA-6 (3 %)	■	■	■	3,0
PBA-7	■	■	■	1,0
PBA-8	■	■	■	1,0
PBA-9	■	■	■	1,0
PBA-13	■	■	■	1,0

* Verhältnis der molaren Anteile von D/C im Coating-Polymer | # molarer Anteil des ADN-spezifischen Monomers im Polymer | † Typ des ADN-spezifischen Monomers | § Menge des verwendeten Coatings, bezogen auf die Masse der eingesetzten ADN-Prills

Um für diverse Auswertungen einen Nullpunkt zu haben, wurde eine siebte Formulierung mit ADN-Prills ohne Coating als Referenz hergestellt. Die Zusammensetzung aller Proben entspricht weitestgehend der Formulierung in Tabelle 10, es wurde allerdings 0,5 % Ruß zur Gesamtformulierung hinzugefügt. Das dient hauptsächlich dazu, bei mikroskopischen Untersuchungen am fertigen Treibstoff einen höheren Kontrast zwischen Binder und den milchig-weißen ADN-Partikeln zu erhalten. Die sieben Treibstoffe wurden in einer Ansatzgröße von 330 g an einem Vertikalknetzer (*IKA Planetron HKV-1*) mit Duplex-Knetschaufeln hergestellt (siehe Abbildung 60 a-c). Die Formulierung wurde dabei mit dem in Abschnitt 8.1 beschriebenen Verfahren geknetet und nach Mischende in Gießformen mit den Maßen 100 mm x 45 mm x 40 mm zum Aushärten gefüllt.

Leider zeigte die Formulierung mit dem Coating PBA-9 bereits kurz nach Ende der Mischzeit eine deutliche Gasentwicklung. Der eingesetzte Binder härtete zwar zu einem festen Polymersystem aus, es bildete sich jedoch eine große Menge massiver Lunker und Hohlräume im Treibstoff (siehe Abbildung 60 d). Die Ursache für dieses Verhalten konnte nicht restlos geklärt werden. Gasentwicklung bei der Polyurethanherstellung ist oft auf einen Restgehalt an Wasser zurückzuführen, welches mit den eingesetzten Isocyanaten zur Carbaminsäure reagiert – diese ist instabil und lagert sich unter Abspaltung von CO₂ zum entsprechenden Amin um. Diese Ursache ist im vorliegenden Fall aber unwahrscheinlich, da alle eingesetzten Rohstoffe penibel getrocknet und die Feuchtigkeitsanteile mittels Karl-Fischer-Bestimmung genau überwacht wurden. Auch wäre durch die Nebenreaktion der Isocyanate das Äquivalentverhältnis von Alkoholen und Isocyanaten nicht mehr stimmig und das resultierende Produkt wäre deutlich weicher bzw. würde gar nicht mehr aushärten. Ein zweiter Erklärungsansatz wäre eine Unverträglichkeit bzw. teilweise Zersetzung des verwendeten ADN, unterstützt durch den an der Probe deutlich wahrnehmbaren Geruch nach nitrosen Gasen. Es wurde daher per DSC der Schmelzpunkt von ADN sowie das mögliche Vorliegen eines endothermen Peaks bei 60 °C untersucht. Es konnten jedoch keine Auffälligkeiten oder Unterschiede im Vergleich zu den DSC-Messungen der anderen Treibstoffe festgestellt werden (siehe Abbildung 65). Die Ursache des ungewöhnlichen Verhaltens ist Gegenstand aktueller Untersuchungen.

Alle anderen Treibstoffansätze verliefen wie geplant, lediglich im Referenztreibstoff waren vereinzelte, sehr kleine Gasbläschen zu beobachten die wahrscheinlich vom

5 Anwendung von polymeren Haftvermittlercoatings

Gießprozess stammen. Letzterer war beim Referenzansatz im Vergleich zu den anderen Proben mit zweimaligem Umfüllen in verschiedene Gießgefäße verbunden, wobei vermutlich geringe Mengen Luft in die Mischung eingebracht wurden.

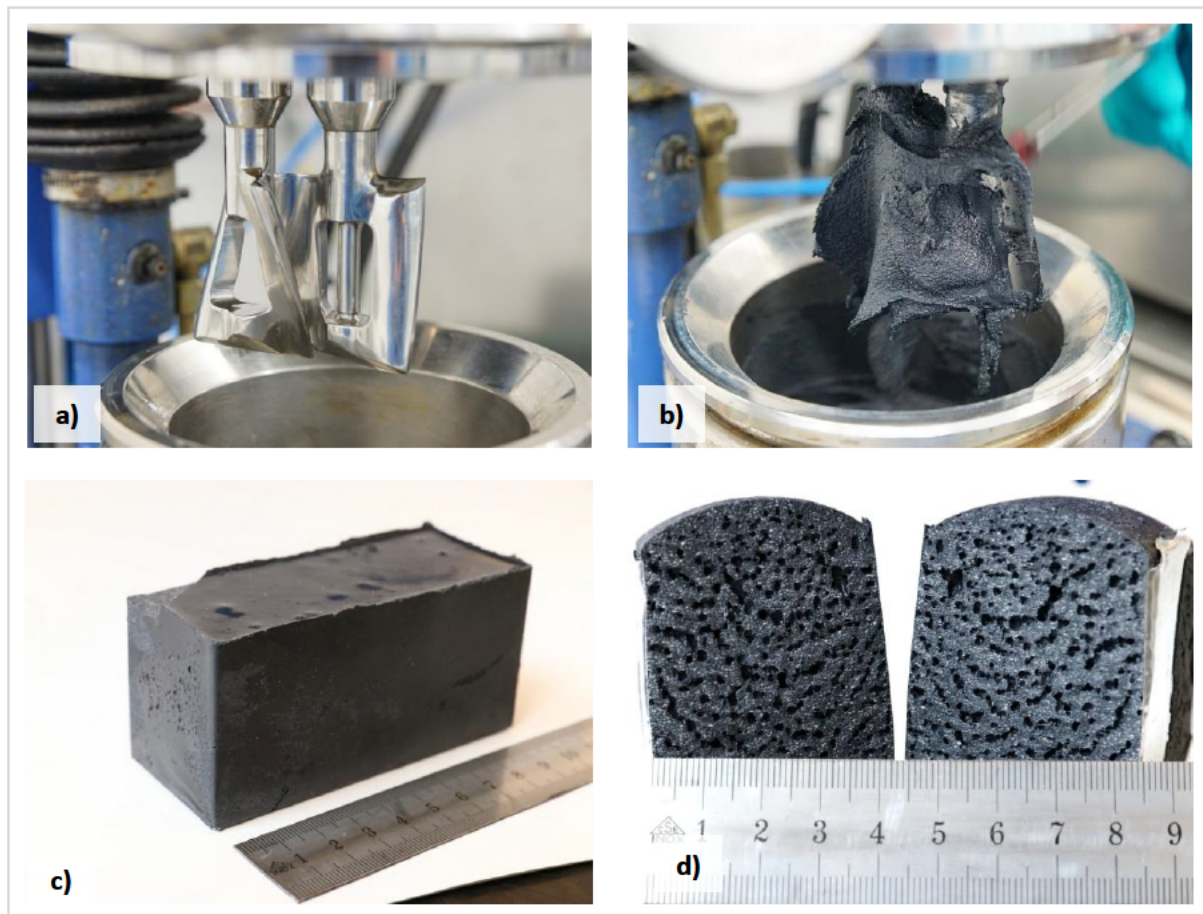


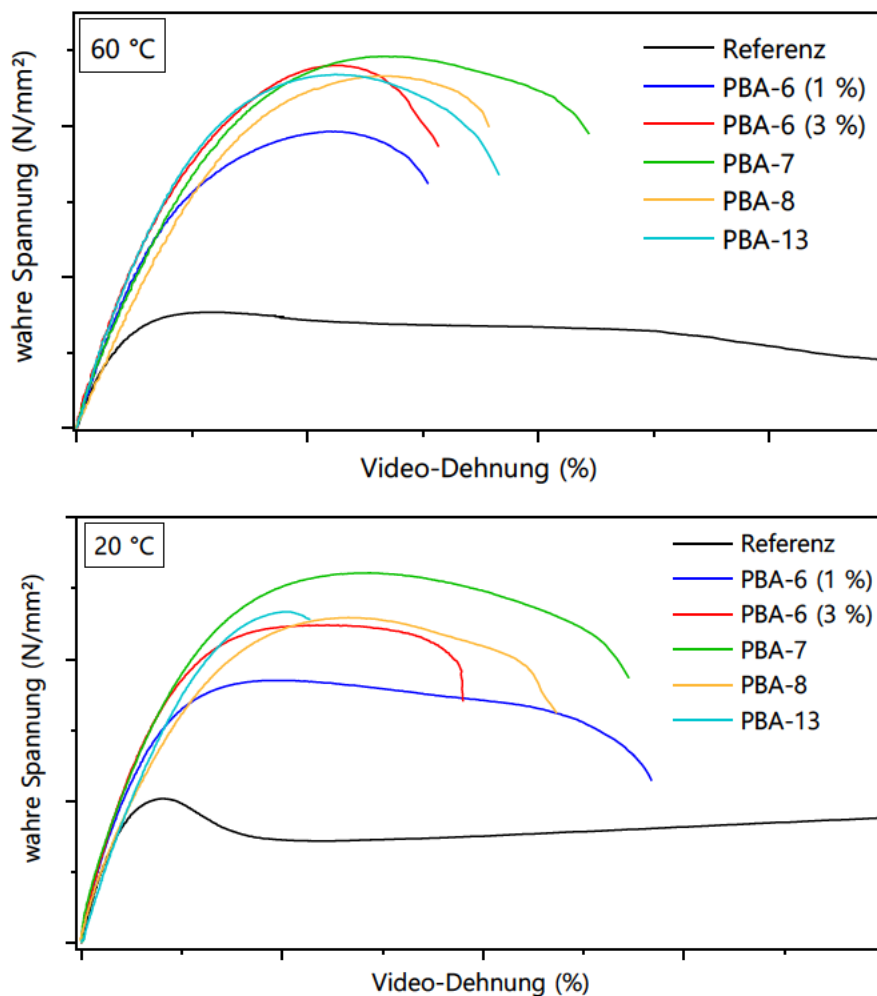
Abbildung 60: Maschinelle Treibstoffherstellung. a) Detail der eingesetzten Duplex-Knetschaufeln b) Treibstoff am Mischende c) Fertig ausgehärteter Treibstoffblock d) Blasenbildung bei Treibstoff mit PBA-9-Coating

Ein Maß für die Anzahl an Lunkern und Fehlstellen ist die Dichte des erhaltenen Treibstoffs und deren Verhältnis zur theoretisch maximal möglichen Dichte (% TMD, siehe Tabelle 12). Die theoretische maximale Dichte wurde aus Berechnungen mit der Thermodynamik-Software *ICT-Code* entnommen^[69]. Der ausgasende Treibstoff mit Coating PBA-9 erreicht lediglich ███ % TMD, die Referenzformulierung ist mit ███ % auch noch etwas verbesserungswürdig. Alle anderen Versuche weisen mit 98,5 % - 99,9 % TMD sehr gute Werte auf, was sich auch in der geringen Anzahl an Fehlstellen und Blasen in den fertigen Treibstoffen widerspiegelt. Die Härte der erhaltenen Treibstoffe nach Shore-„A“ wurde mit einem Durometer gemessen, die erhaltenen Werte (siehe Tabelle 12) können für einen ersten, unkomplizierten Vergleich der grundlegenden

mechanischen Eigenschaften verwendet werden. Alle Treibstoffe mit Polymercoating weisen im Vergleich zur Referenz eine höhere Härte (mehr als 10 Punkte auf der Skala nach Shore-A) auf, untereinander sind jedoch keine signifikanten Unterschiede erkennbar. Aufgrund der massiven Blasenentwicklung wurde der Treibstoff mit PBA-9-Coating nicht in die folgenden Versuche einbezogen.

5.2.2.1 Mechanische Eigenschaften

Aus den ordnungsgemäß gehärteten Treibstoffen wurden planparallel 4 mm dicke Scheiben geschnitten, aus denen Zugversuchskörper in „Mini-Dog“-Geometrie gestanzt wurden. Pro Treibstoff wurden je fünf Mini-Dogs bei -40 °C, 20 °C und 60 °C mit einer Zuggeschwindigkeit von 10 mm/min gezogen. Die nach statistischer Auswertung erhaltenen Messwerte sind in Tabelle 12 aufgeführt, von jeder Versuchsreihe wurde außerdem eine repräsentative Messkurve ausgewählt und für einen illustrativen Vergleich der diversen Coatings bei der jeweiligen Temperatur in Abbildung 61 genutzt.



5 Anwendung von polymeren Haftvermittlercoatings

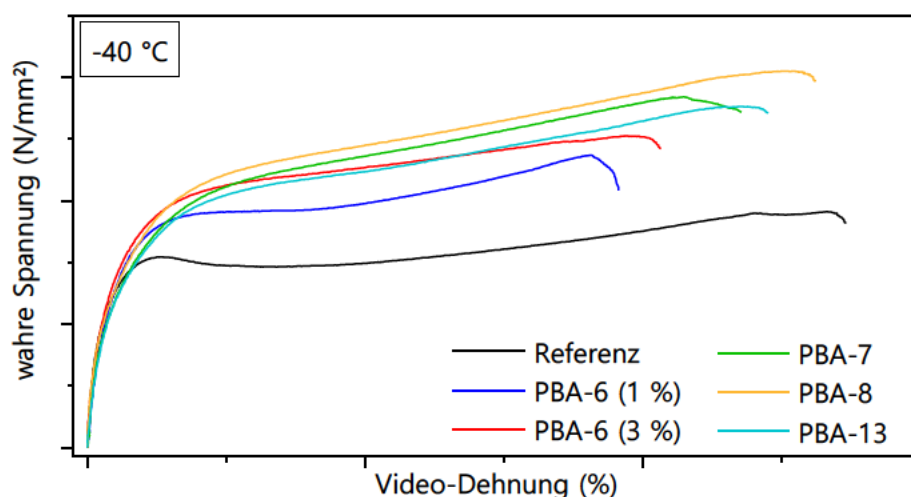


Abbildung 61: Repräsentative Messkurven aus Zugversuchen von maschinell hergestellten Treibstoffen mit beschichteten ADN-Prills. Die dargestellten Kurven entsprechen einem von mehreren Versuchen, statistisch ausgewertete Daten aus allen Versuchen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12: Mechanische Eigenschaften maschinell hergestellter Treibstoffe mit beschichtetem ADN


		Referenz	PBA-6 (1 %)	PBA-6 (3 %)	PBA-7	PBA-8	PBA-13
-40 °C	ϵ bei σ_{\max} [%] *						
	σ_{\max} [N/mm ²] #						
20 °C	ϵ bei σ_{\max} [%] *						
	σ_{\max} [N/mm ²] #						
60 °C	ϵ bei σ_{\max} [%] *						
	σ_{\max} [N/mm ²] #						
Dichte [g/cm ³]							
TMD							
% TMD †		97,2	99,9	98,7	99,4	99,7	98,5
Shore-A		54	65	67	69	68	67

*Dehnung bei maximaler Spannung | # Maximale Spannung | † Prozent der theoretisch maximalen Dichte

Wie anhand der Kurven und Messwerte erkennbar ist, tritt durch die Verwendung von gecoateten ADN-Partikeln eine drastische Verbesserung der mechanischen Eigenschaften ein. In Zahlenwerten ausgedrückt wird die Zugfestigkeit bei 60 °C um 280 bis 360 %, auch die Dehnbarkeit wird um den Faktor 1,5 - 1,9 erhöht. Auch bei 20 °C können sowohl Zugfestigkeit und Dehnung nahezu verdreifacht werden.

Bei 20 °C und 60 °C weisen alle Messkurven im Vergleich zum Referenzmaterial einen deutlich längeren linearen Bereich auf, was direkt auf eine wesentlich intensivere Anhaftung des Binderpolymers an die ADN-Partikel zurückzuführen ist. Auch der plastische Bereich bis hin zum Maximum der Spannung σ_{\max} ist länger ausgeprägt, erst in diesem Bereich wird das Dewetting ausgeprägter. Nach Erreichen von σ_{\max} fällt die Kurve durch Einschnürung der Probe kurz ab, bevor der Probenkörper endgültig reißt. Das beschriebene Verhalten unterscheidet sich deutlich vom Zugversuch an Treibstoffen mit unbeschichtetem ADN: Hier durchläuft die Messkurve deutlich früher ein niedrigeres Spannungsmaximum, fällt auf einen Plateaubereich zurück und läuft dann zu sehr hohen Dehnungen (> 100 %) weiter. Erst dann bricht der Prüfkörper. Dieses Verhalten ähnelt stark einem Zugversuch an ungefüllten Polymeren und unterstreicht, dass die mechanischen Eigenschaften mit unbehandeltem ADN fast ausschließlich durch das Polymer bestimmt werden. Im Gegensatz dazu sind die mechanischen Eigenschaften der Treibstoffe mit beschichteten ADN-Prills deutlich von der Interaktion ADN -> Binder geprägt, die Füllstoffe verstärken das Composit-System deutlich.

Im Tieftemperaturbereich (-40 °C) sind die Auswirkungen der verwendeten Coatings ebenfalls massiv ausgeprägt. Hier kann die Dehnfähigkeit um das 5- bis 8-fache gesteigert werden, auch die Zugfestigkeit wird nahezu verdoppelt. Bei dieser Temperatur weisen die Treibstoffe mit beschichtetem ADN, ähnlich wie auch bei 20 °C, im Vergleich zur Referenz keinen Spannungsabfall nach Durchlaufen von σ_{\max} auf. Stattdessen geht die Messkurve der untersuchten Proben nach dem ersten linearen Bereich in einen zweiten, ebenfalls linear geprägten Abschnitt mit geringerer Steigung über um dann sehr kurz nach Erreichen des Spannungsmaximums zu zerreißen.

Sehr anschaulich ist dieses Verhalten anhand der Mikroskopaufnahmen in Abbildung 62 zu erkennen, wo Zugversuchskörper bei 20 °C und der gleichen Belastung von jeweils  % Dehnung untersucht wurden. Im Referenztreibstoff (a) ist deutlich die massive Ablösung des Binders von den unbeschichteten ADN-Partikeln zu erkennen, es bilden

5 Anwendung von polymeren Haftvermittlercoatings

sich rund um die Partikel elliptische Hohlräume (sog. Vakuolen). Sämtliche mechanischen Lasten auf das Gesamtsystem können nur noch von den dünnen Filamenten des Binderpolymers getragen werden, wodurch deutlich geringere Spannungswerte erreicht werden.

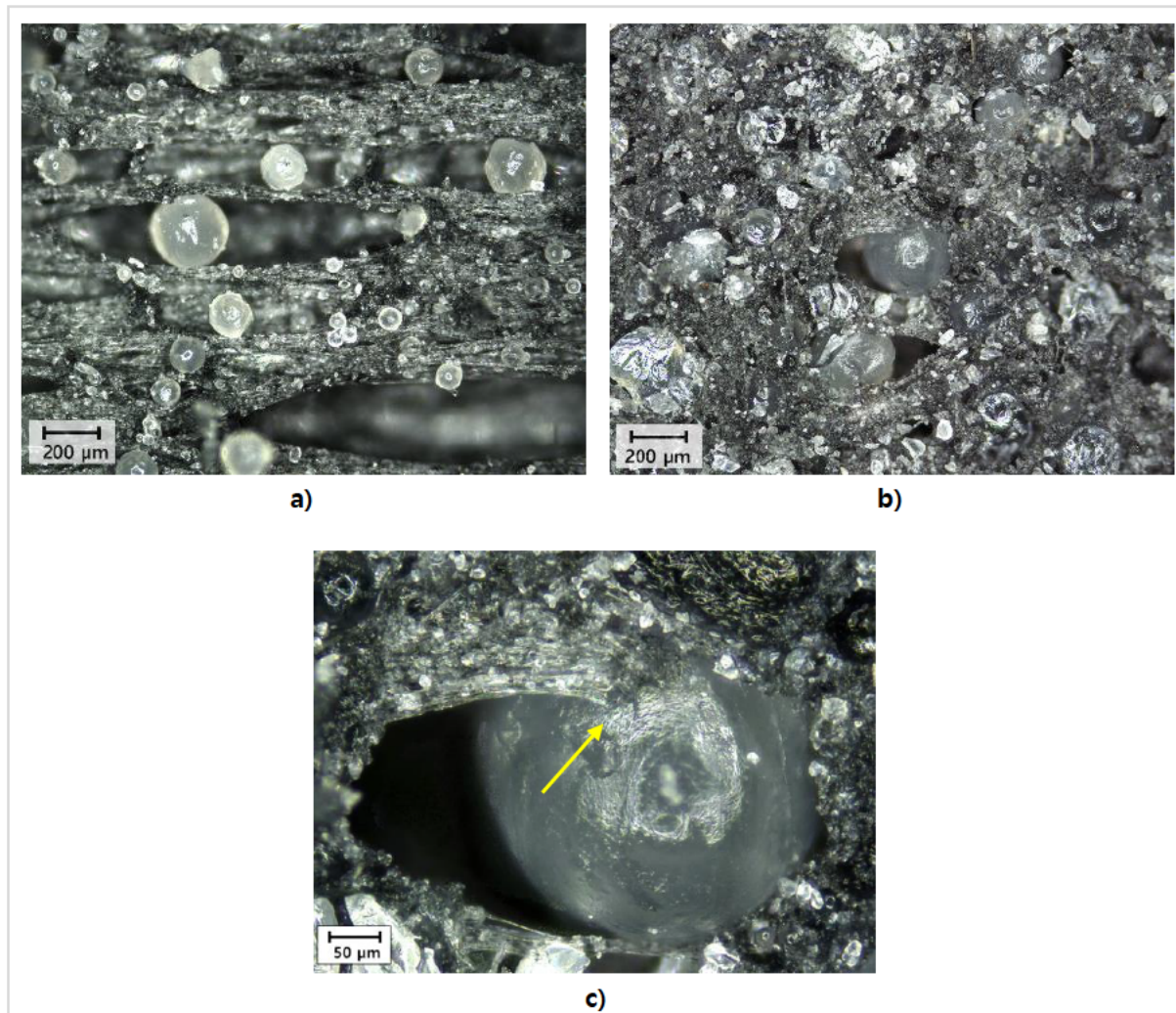


Abbildung 62: Optische Mikroskopie der Hauptschadenszonen im Zugversuch bei einer Dehnung von \blacksquare %, Zugrichtung horizontal, Temperatur 20 °C. a) Referenztreibstoff ohne Coating. b) Treibstoff mit ADN-Prills, PBA-7-Coating. c) Detailansicht von Aufnahme b)

Im Referenztreibstoff ist der Beginn dieser Ablösungen und die Bildung von Vakuolen bereits ab einer Dehnung von 5 % zu beobachten. Im Gegensatz dazu ist in Abbildung 62 b) zu erkennen, dass die ADN-Partikel sehr stark in das Gesamtsystem eingebunden sind. Es finden sich nur wenige, vereinzelte Partikel an denen Ablösungen stattfinden, mechanische Lasten können trotz beginnender Schädigung fast über den gesamten Querschnitt der Probe aufgenommen werden. Die Detailaufnahme in Abbildung 62 c) zeigt insbesondere, wie Polymerfilamente unmittelbar an der Partikeloberfläche

anhaften – ein direkter optischer Nachweis, dass eine sehr starke Anbindung der ADN-Prills an das Polymer stattfindet.

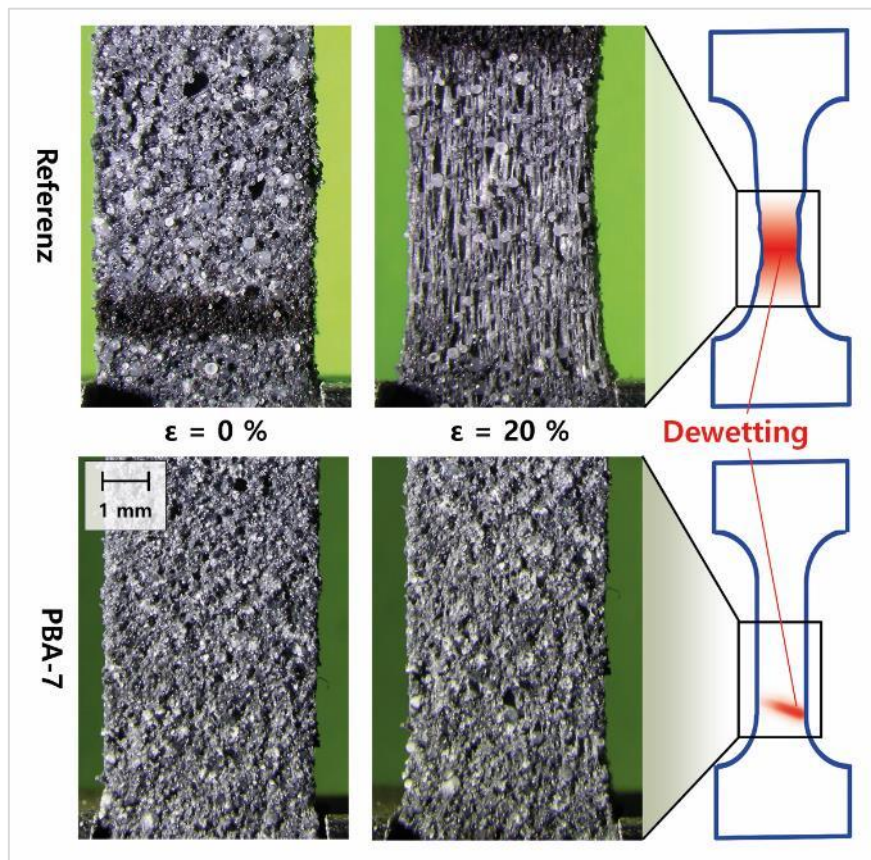


Abbildung 63: Detailaufnahme aus Zugversuchskörpern ohne Coating (oben) und mit PBA-7 (unten). In rot ist der Bereich eingezeichnet, in dem Schäden zu beobachten sind

In Abbildung 63 sind Nahaufnahmen von Zugversuchen an Referenzmaterial und Treibstoff mit PBA-7 gecoateten Prills gezeigt, jeweils vor Beginn der Messung ($\epsilon = 0\%$) und bei 20 % Dehnung (beide bei 20 °C). Daneben ist an einem skizzierten Prüfkörper schematisch gezeigt, wo Schädigungen zu beobachten sind. Beim Referenzmaterial zeigen sich über einen sehr großen Bereich massive Ablösungen der Partikel und große Vakuolen, der Prüfkörper ist eingeschnürt. Die Probe mit PBA-7-Coating zeigt ebenfalls beginnende Schäden und Ablösungen, beides findet jedoch in deutlich geringerem Ausmaß und einem sehr eng begrenzten Bereich statt. Dieser direkte Vergleich zeigt, dass das verwendete Coating zu einem wesentlich stabileren Treibstoff führt, welcher bei identischer Streckbelastung im Vergleich zur Referenz nur wenige, lokal eng begrenzte Schädigungen aufweist.

5 Anwendung von polymeren Haftvermittlercoatings

Ursache für den Kurvenlauf des Referenztreibstoffs bei 20 °C und besonders -40 °C (mit Durchlaufen eines ersten Maximums) ist auf die Grundstruktur des eingesetzten, Polyether-basierten Polymers zurückzuführen. Wie von diversen Autoren beschrieben, ist die Ursache hierfür vermutlich eine teilweise, dehnungs-induzierte Kristallisation (strain-induced crystallization)^[28, 58, 70-73]. Durch die Verwendung der eingesetzten Coatings wird das Verhalten des Treibstoffs im Zugversuch grundlegend verbessert – Festigkeit und Dehnungsverhalten werden nun nicht mehr vom semi-kristallinen Verhalten des Polymers dominiert, sondern durch die Anbindung an ADN-Partikel. Zwar tritt speziell bei tiefen Temperaturen nach wie vor eine teilweise, dehnungsinduzierte Ordnung und Kristallisation der Polymerketten auf – die ist jedoch im Gegensatz zu Composites mit unbehandelten ADN-Prills nicht mehr der dominierende Faktor für den Kurvenverlauf. Kurz nach Verlassen des linearen, elastischen Bereichs tritt nun kein Spannungsabfall mehr auf. Vielmehr ist durch die gute Anbindung der Partikel die Bildung von Ablösungen und Vakuolen deutlich vermindert und verzögert, was sich auch an Detailaufnahmen der Treibstoffe (Abbildung 62 und Abbildung 63) zeigt. Hier wurden die Proben jeweils mit Dehnungen deutlich im plastischen Bereich (abgeflachter Teil der Messkurve) belastet. Das beobachtete Verhalten der erhaltenen Treibstoffe mit beschichteten ADN-Prills entspricht interessanterweise dem Kurvenverlauf, den gut angebundene, HTPB-basierte Treibstoffe bei tiefen Temperaturen^[74-75] zeigen.

Das detaillierte Dehnungs- und Bruchverhalten des eingesetzten Polymers ist von diversen, komplexen Vorgängen geprägt deren weitere Untersuchung über den Umfang dieser Arbeit hinausgeht. Die erreichten Werte und der gefundene Kurvenverlauf im Spannungs-Dehnungsdiagramm ist typisch für Composit-Raketentreibstoffe, die auf Polyethern wie GAP oder Poly-THF basieren und gute mechanische Eigenschaften aufweisen.^[72]

Unter dem Rasterelektronenmikroskop (Abbildung 64) zeigen sich ebenfalls deutliche Unterschiede zwischen Treibstoffen mit beschichteten und unbeschichteten ADN-Prills. Im Fall des unbeschichteten Materials liegen die Partikel nur lose zwischen der Bindermatrix, es sind deutliche Hohlräume rund um die Partikel zu erkennen. Im Fall der beschichteten Partikel (im gezeigten Fall mit Coating PBA-13) sind alle ADN-Prills mit einer deutlich sichtbaren Polymerschicht überzogen und direkt in die umgebende Matrix eingebunden.

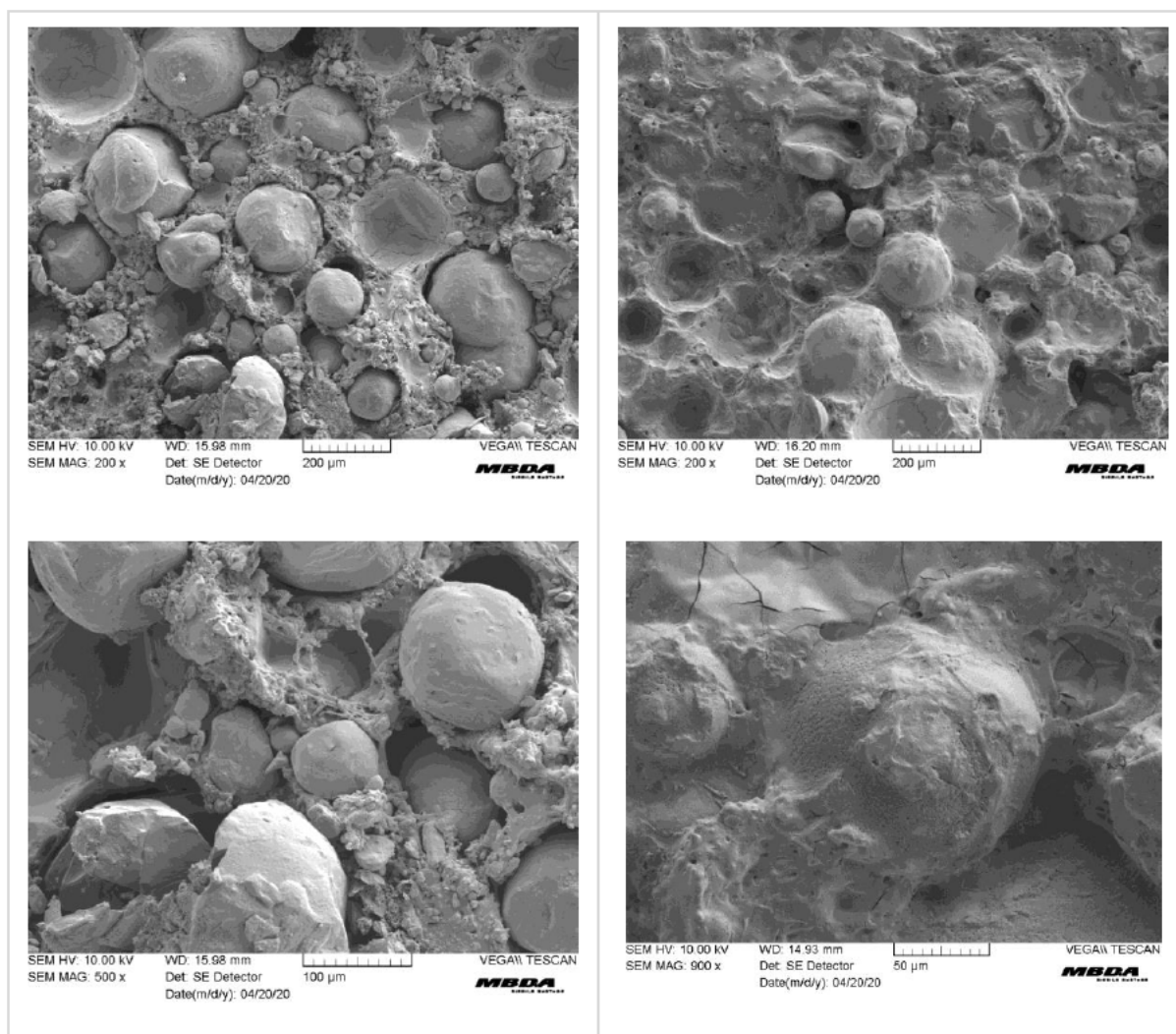


Abbildung 64: REM-Aufnahmen der Treibstoffoberflächen mit unbeschichtetem ADN (links) und ADN-Prills mit PBA-13-Beschichtung (rechts)

Menge und Zusammensetzung der verwendeten Coating-Polymere haben einen signifikanten Einfluss auf die resultierenden Eigenschaften der hergestellten Treibstoffe. Leider fiel durch fehlerhafte Härtung mit dem Coating PBA-9 ein wichtiger Messpunkt in Bezug auf das Verhältnis der Monomere C/D aus. Es zeigt sich aber, dass im Mittel die Polymere PBA-6 und PBA-13 mit einem Verhältnis von $\frac{C}{D}$ in allen Messpunkten etwas geringere Werte erreichen als PBA-7 und PBA-8 mit einem Verhältnis von $\frac{C}{D}$. Ein höherer Gehalt an Monomer C scheint also vorteilhaft zu sein. Der Unterschied ist jedoch nicht stark ausgeprägt und es kann nicht ausgeschlossen werden, dass hier weitere Effekte ausschlaggebend sind.

Der Effekt des molaren Gehalts von Monomer A im Polymer als ADN-spezifische Komponente lässt sich direkt an der Reihe PBA-6, PBA-7 und PBA-8 mit jeweils $\frac{A}{B}$ %, $\frac{A}{B}$ % und $\frac{A}{B}$ % Monomer A1 ablesen. Hier zeigt sich, dass PBA-7 mit $\frac{A}{B}$ % die besten

5 Anwendung von polymeren Haftvermittlercoatings

Ergebnisse erzielt, lediglich bei -40 °C zeigt PBA-8 mit █ % Monomer A1 die besten Eigenschaften. Möglicherweise muss für eine optimale Wirkung der Gehalt des ADN-spezifischen Monomers in einem Bereich um █ mol-% gehalten werden.

Die Auswirkungen in der Molekülstruktur des eingesetzten ADN-spezifischen Monomers lässt sich direkt zwischen PBA-6 (1 %) und PBA-13 ablesen, das anders aufgebaute Monomer A2 erzielt in allen Temperaturbereichen signifikant bessere Ergebnisse. Möglicherweise ist die Struktur des Monomers durch ihren Aufbau besser an die Oberfläche der ADN-Partikel angepasst. Ein zweiter Erklärungsansatz ist die erhöhte Interaktion zwischen Coating und dem verwendeten Binderpolymer. Die Menge des eingesetzten Coatings macht sich ebenfalls deutlich bemerkbar, wie Anhand der Versuche mit 1 % und 3 % PBA-6-Coating klar wird. Durch die erhöhte Menge werden bei allen Temperaturen sowohl höhere Zugfestigkeiten als auch Dehnungen erreicht.

Die erzielten Ergebnisse zeigen eindrucklich, dass das in dieser Arbeit entwickelte Konzept ADN-spezifischer Coatings in Theorie und Praxis sehr gut funktioniert. █

█
█

█ Durch Optimierung von Polymerzusammensetzung, Menge und Prozess des Coatings sowie Feineinstellung der Polymerzusammensetzung sind noch weitere, deutliche Steigerungen der möglichen mechanischen Eigenschaften zu erwarten. Bereits die in der vorliegenden Arbeit erreichten Eigenschaften im gesamten Temperaturbereich sind bis dato unerreicht für ADN-basierte Composit-Treibstoffe.

Es sind keine öffentlich zugänglichen Konzepte bekannt, die annähernd gute Ergebnisse liefern konnten.

5.2.2.2 Thermisches Verhalten und mechanische Sensitivität

Für eine sicherheitstechnische Bewertung wurden Zündtemperatur, Reib- und Schlagempfindlichkeit der maschinell hergestellten Treibstoffe bestimmt, die Ergebnisse sind in Tabelle 13 dargestellt. Die Zündtemperatur wurde durch kombinierte DSC- und TGA-Messungen mit einer Probenmenge von 10 mg bestimmt, um eine komplette Durchzündung zu forcieren. Durch die Verwendung der Coatings wird die Zersetzungstemperatur geringfügig um 3 °C gesenkt, im Mittel haben die Treibstoffe mit Coating eine Zündtemperatur von 163,8 °C. Zwischen den einzelnen Proben mit Coating ist kein signifikanter Unterschied erkennbar, die Ursache für die leicht reduzierte Zündtemperatur ist Gegensatz aktueller Untersuchungen. Die TGA-Kurven sind in Abbildung 65 abgebildet, wie zu erkennen ergeben sich zwischen den Proben kaum Unterschiede.

Tabelle 13: Zündtemperatur und Sensitivitäten der Treibstoffe mit beschichteten ADN-Prills

Coating	<i>keines</i>	PBA-6 (1 %)	PBA-6 (3 %)	PBA-7	PBA-8	PBA-13
Zündtemperatur [°C] *	166,8	163,3	163,7	163,5	164,5	163,8
Reib [N] #	■	■	■	■	■	■
Schlag [Nm] †	■	■	■	■	■	■

* Onset der Zersetzung in DSC-Messung, Probenmenge je 10 mg, HR 10 K/min | # Reibempfindlichkeit |

† Schlagempfindlichkeit

Auch die Empfindlichkeit gegen Schlag und Reibung erfährt durch die Verwendung von gecoateten ADN-Prills wenig Änderung im Vergleich zur Referenz, alle Treibstoffe sind mit 15 Nm Schlagempfindlichkeit im typischen Bereich für Composit-Treibstoffe. Die Reibempfindlichkeit ist im Fall von 3 % PBA-6 sowie PBA-8 etwas höher, aber noch im beherrschbaren Rahmen für einen sicheren Umgang.

5 Anwendung von polymeren Haftvermittlercoatings

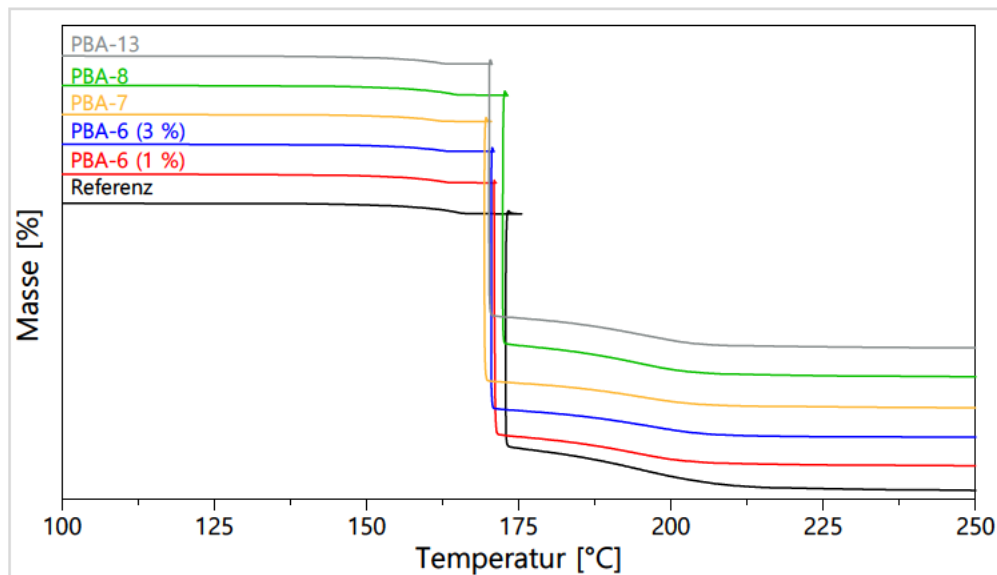


Abbildung 65: TGA-Kurven der maschinell hergestellten Treibstoffe

5.2.2.3 Ballistische Eigenschaften

Zur Ermittlung der ballistischen Eigenschaften von den erhaltenen Treibstoffen wurden aus den Probenkörpern zwölf Strands der Maße 8 mm x 8 mm x 52 mm ausgeschnitten und je drei bei einem Druck von $\bar{\bar{\bar{p}}}$ bar, $\bar{\bar{p}}$ bar, $\bar{\bar{\bar{p}}}$ bar bzw. $\bar{\bar{\bar{\bar{p}}}}$ bar abgebrannt. Die Messung der Abbrandrate erfolgte mittels einer optischen Bombe (siehe detaillierte Beschreibung in Abschnitt 8.1). In Abbildung 66 sind beispielhaft vier Standbilder aus einer Messung des Referenztreibstoffs bei $\bar{\bar{\bar{p}}}$ bar gezeigt, am oberen Bildrand ist schemenhaft der zur Entzündung verwendete Glühdraht zu erkennen. Aufgrund der massiven Hohlräume und Fehlstellen wurden keine Messungen des Treibstoffs mit PBA-9-Coating durchgeführt. Die so erhaltenen Messdaten wurden einer exponentiellen Anpassung unterworfen, um die Abbrandeigenschaften nach dem Vieille'schen Gesetz ($r = a \cdot p^n$) zu beschreiben. Die entsprechenden Daten sind in Tabelle 14 zusammengefasst, zusätzlich ist als direkter Vergleich die gemittelte Abbrandrate bei $\bar{\bar{\bar{p}}}$ bar gezeigt. Abbildung 67 zeigt die ermittelten Abbrandraten und entsprechende exponentielle Anpassungsfunktionen in doppelt-logarithmischer Auftragung.

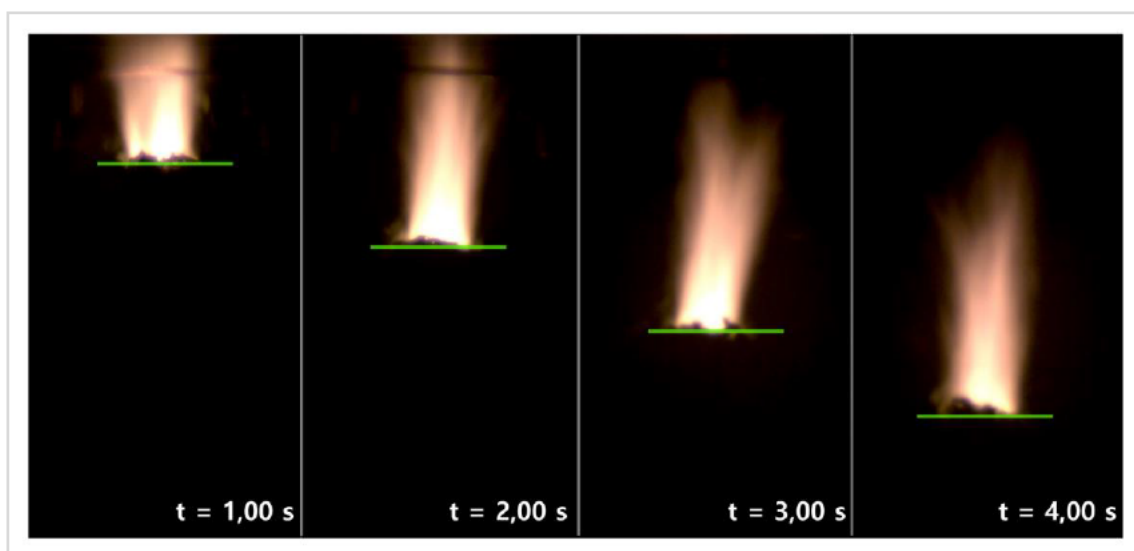


Abbildung 66: Einzelbilder aus Abbrandmessung des Referenztreibstoffs bei 62 bar in der optischen Bombe zu verschiedenen Zeitpunkten, in grün ist die Position der Flammenfront markiert.

Tabelle 14: Ballistische Kenngrößen der untersuchten Treibstoffe

Verwendetes Coating	Vieille	R^2 #	r @ 62 bar *	n †
Referenz		0,976		
1 % PBA-6		0,974		
3 % PBA-6		0,989		
1 % PBA-7		0,985		
1 % PBA-8		0,970		
1 % PBA-13		0,980		

Bestimmtheitsmaß der exponentiellen Anpassung | * Abbrandrate bei 60 bar | † Druckexponent

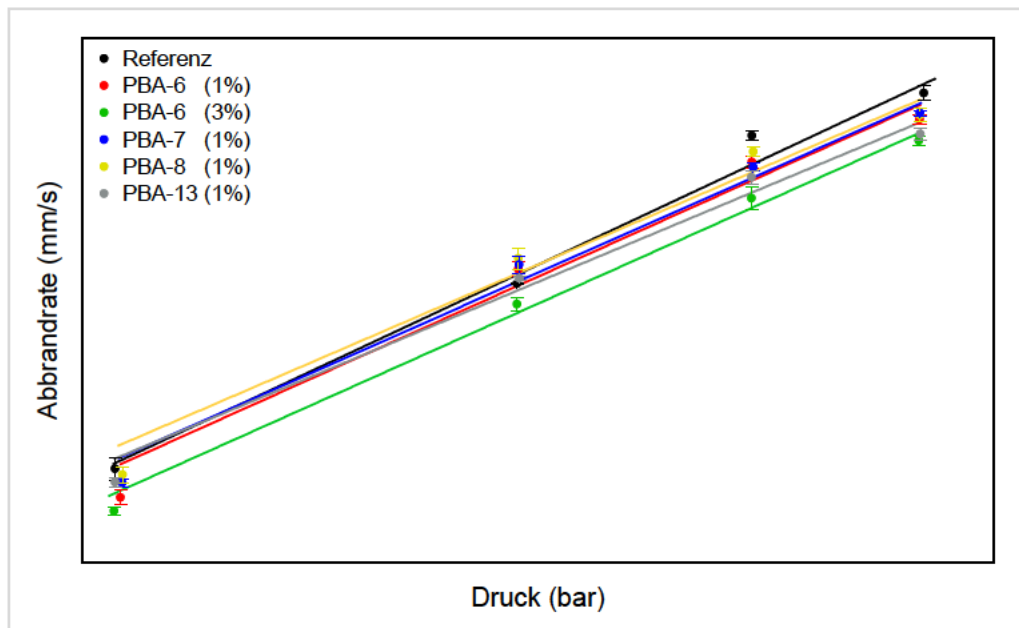


Abbildung 67: Abbrandraten der untersuchten Treibstoffe in doppelt-logarithmischer Auftragung

Wie zu erkennen, hat die Verwendung der verschiedenen Polymercoatings keinen signifikanten Einfluss auf Abbrandgeschwindigkeit oder Druckexponent. Insgesamt betrachtet findet sich über den gesamten Druckbereich eine geringe Absenkung der Abbrandrate. Ursache dafür ist höchstwahrscheinlich der reduzierte Gesamtgehalt an ADN bei den Treibstoffen mit beschichteten Prills (der Massenanteil des Coatings wird in der Formulierung vom Anteil an ADN abgezogen). Unterstützt wird das durch den Befund, dass die Probe mit 3 % Coating deutlich sichtbar die niedrigste Abbrandrate aufweist. Der Druckexponent n wird von allen Coatings geringfügig reduziert. Die schwach ausgeprägte Auswirkung der Coatings auf das Abbrandverhalten der Treibstoffe entspricht den Erwartungen des Autors, da die verwendeten Polymere (wie unter anderem in Abschnitt 5.1.5 gezeigt) keinen signifikanten Einfluss auf Zersetzungsmechanismen oder -kinetik von ADN oder anderen Treibstoffbestandteilen erwarten lassen.

5.3 Experimenteller Teil

Allgemeine Vorschrift für das Beschichten von ADN-Partikeln mit polymeren Haftvermittlern

Allgemeine Vorschrift für das Herstellen von Treibstoffproben als Handversuch

5.4 Literaturverzeichnis

- [28] E. Landsem, T. L. Jensen, F. K. Hansen, E. Unneberg, T. E. Kristensen, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2012**, 37, 581-591.
- [58] M. P. Hong, Y. J. Yim, B. H. Jeong, G. H. Baek, Y. C. Park, *Polym. Korea* **1996**, 20, 565-571.
- [67] G. Giridhar, R. R. K. N. Manepalli, G. Apparao, in *Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization* (Eds.: S. Thomas, R. Thomas, A. K. Zachariah, R. K. Mishra), Elsevier, **2017**, pp. 141-161.
- [68] U. Teipel, in *Energetic Materials: Particle Processing and Characterization*, Wiley, **2006**, pp. 194-197.
- [69] S. Kelzenberg, P. Kempa, S. Wurster, M. Herrmann, T. Fischer, *New version of the ICT-thermodynamic code*, Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (45th International Annual Conference), Karlsruhe, Germany, **2014**
- [70] S. Jabbari-Farouji, J. Rottler, O. Lame, A. Makke, M. Perez, J.-L. Barrat, *ACS Macro Letters* **2015**, 4, 147-150.
- [71] H. EŞİYOK, *A Study on Hydroxyl Terminated Polyether Base Composite Rocket Propellants*, Ph.D. thesis, Ankara, Türkei **2016**.
- [72] H. Shekhar, *Defence Science Journal* **2011**, 61, 529-533.
- [73] A. I. Leonov, *International Journal of Solids and Structures* **2002**, 39, 5913-5926.
- [74] X. Chen, X. Chang, Y. Zhang, B. Wang, Q. Zhang, X. Zhang, *Key Engineering Materials* **2018**, 765, 54-59.
- [75] L. Zhang, S. Zhi, Z. Shen, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2018**, 43, 234-240.

6 Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von ADN

„Gott schuf das Volumen, der Teufel die Oberfläche.“

Wolfgang Pauli (1900 – 1958)

6.1 Grundlagen

In Composit-Treibstoffen hat die Wechselwirkung zwischen der Oberfläche der Füllstoffe und dem Binderpolymer maßgeblichen Einfluss auf zwei wichtige Eigenschaften. Zum einen bestimmt sie während der Herstellung wie gut die Partikel vom flüssigen Binderpolymer benetzt werden. Je schlechter die Benetzbarkeit ist, desto höher wird die Viskosität der Gesamtmischung und desto schwieriger wird es eine entsprechende Formulierung in guter Qualität zu mischen und gießen. Zum anderen wird im fertig ausgehärteten Treibstoff nicht zuletzt auch durch Oberflächen- und Grenzflächenphänomene die Adhäsion des ausgehärteten Polymers an die Füllstoffoberfläche bestimmt. Bei der Verwendung von Haftvermittlern wird die Grenzfläche zwischen Partikeloberfläche und Polymer modifiziert, was immer mit einer Veränderung der beschriebenen Treibstoffeigenschaften einhergeht. Während im technischen und pharmakologischen Bereich viele Publikationen zum Themenbereich Oberflächeneigenschaften deren Auswirkungen auf Dispergierbarkeit, Löslichkeitsverhalten etc. zu finden sind, gibt es für energetische Materialien nur wenige vereinzelte Untersuchungen an klassischen Sprengstoffen wie bspw. RDX, HMX oder Ammoniumnitrat.^[76-79]

6.1.1 Oberflächenspannung, Kontaktwinkel und freie Oberflächenenergie

Kommen zwei oder mehr Stoffe unterschiedlicher Phasen miteinander in Kontakt dann treten an ihrer Grenzfläche Oberflächenkräfte auf. Während die Moleküle im Inneren einer Phase in alle Raumrichtungen von benachbarten Molekülen umgeben sind und sich dadurch intermolekulare Kohäsionskräfte aufheben, herrscht an der Oberfläche ein Ungleichgewicht vor. Es bildet sich eine parallel zur Oberfläche wirkende Kraft aus, die Phase (bspw. eine Flüssigkeit) ist bestrebt die Oberfläche zu minimieren. Um die Oberfläche zu vergrößern muss Arbeit in Form der sogenannten Grenzflächenarbeit verrichtet werden. Abweichend von der üblichen physikalischen Definition einer mechanischen Spannung wird sie als Kraft pro Länge in den SI-Einheiten N/m angegeben. Der Begriff Oberflächenspannung wird hierbei üblicherweise für Flüssigkeiten verwendet, während sich für Festkörper der Begriff der freien Oberflächenenergie (engl.

surface free energy, SFE) eingebürgert hat. Kommen zwei Phasen in Kontakt, bilden sich an ihrer Grenzfläche mechanische Spannungen in Form der sog. Grenzflächenspannung aus. In Abbildung 68 ist das schematisch am Beispiel eines ruhenden Flüssigkeitstropfens auf einer festen Oberfläche gezeigt:

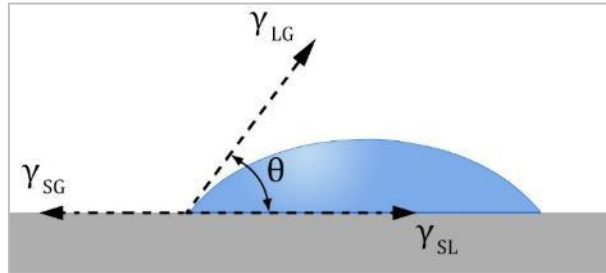


Abbildung 68: Grenzflächenspannung und Kontaktwinkel zwischen flüssiger und fester Phase

Durch das Gleichgewicht aus den Grenzflächenspannungen an den Phasengrenzen flüssig-gasförmig (γ_{LG}), fest-flüssig (γ_{SL}) und fest-gasförmig (γ_{SG}) kommt es zur Ausbildung eines definierten Kontaktwinkels θ , der nach der YOUNG'schen Gleichung (6) definiert ist:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (6)$$

Je intensiver die Wechselwirkung der beiden Phasen miteinander ist, desto stärker benetzt die Flüssigkeit die Oberfläche und desto kleiner ist der Kontaktwinkel. Ist die Grenzflächenspannung einer der beteiligten Phasen bekannt, lässt sich durch Bestimmung des Kontaktwinkels die unbekannte Grenzflächenspannung der anderen Phase berechnen.

6.1.2 Berechnungsmodelle

Üblicherweise wird die Grenzflächenspannung von Flüssigkeiten und Festkörpern in verschiedene Wechselwirkungsanteile gesplittet. Den Grundstein dafür legt die Methode nach FOWKES, in der die Oberflächenenergie in dispersiven und nicht-dispersiven Anteil aufgeteilt und die Grenzflächenspannung anhand der gleichartigen Wechselwirkungen als geometrischer Mittelwert berechnet wird. ^[80] OWENS, WENDT, RABEL und KAEUBLE

6 Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von ADN

verfeinerten diese Theorie zum sog. **OWRK-Modell** und definierten den nicht-dispersiven Anteil als polaren Anteil (Gleichung (7)).^[81]

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \left(\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \cdot \gamma_2^p} \right) \quad (7)$$

$\gamma_{12} \triangleq$ Grenzflächenspannung zwischen den Phasen 1 und 2

$\gamma_1 \triangleq$ Oberflächenspannung von 1

$\gamma_x^d \triangleq$ dispersiver Anteil der jeweiligen Komponente

$\gamma_2 \triangleq$ Grenzflächenspannung von 2

$\gamma_x^p \triangleq$ polarer Anteil der jeweiligen Komponente

Vereint man die Gleichungen (6) und (7), erhält man folgende Beziehung:

$$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (8)$$

Gleichung (8) entspricht in ihrer Form einer klassischen linearen Geradengleichung der Form $y = m \cdot x + t$. Nutzt man einen Satz aus mindestens zwei Testflüssigkeiten mit bekannten dispersiven und polaren Anteilen der Oberflächenspannung, so können durch Messung des Kontaktwinkels θ und Bildung einer Regressionsgerade zwischen den Messpunkten die polaren und dispersiven Anteile der freien Oberflächenenergie des Feststoffs bestimmt werden.

Das Berechnungsmodell von **Wu** (Gleichung (9)) zieht zur Berechnung den harmonischen Mittelwert heran, es wird hauptsächlich zur Oberflächenenergie-Berechnung von Polymeren mit einer Oberflächenenergie von $< 40 \text{ mN/m}$ verwendet.^[82]

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4 \left(\frac{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d}{\gamma_1^d + \gamma_2^d} + \frac{\gamma_1^p \cdot \gamma_2^p}{\gamma_1^p + \gamma_2^p} \right) \quad (9)$$

Die Methode nach **VAN OSS und GOOD** lehnt an die Säure-Base-Theorie nach Lewis an und unterteilt die freie Oberflächenenergie in einen dispersiven Anteil sowie einen Lewis-Säure- und einen Lewis-Base-Anteil. Es werden damit polare Wechselwirkungen beschrieben die stattfinden, wenn einen Elektronenakzeptor (+) auf einen Elektronendonator (-) trifft. Das geometrische Mittel aus den jeweils entgegengesetzten Anteilen wird dann zur Berechnung herangezogen:^[83]

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \left(\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^+ \cdot \gamma_2^-} + \sqrt{\gamma_1^- \cdot \gamma_2^+} \right) \quad (10)$$

Hier sind zur

Berechnung der freien Oberflächenenergie mindestens drei Kontaktwinkelmessungen mit verschiedenen, bekannten Testflüssigkeiten notwendig.

Das so genannte **extended Fowkes-Modell** beruht auf der Tatsache, dass Wasserstoffbrückenbindungen im Vergleich zu dispersiven oder dipol-dipol-Wechselwirkungen größere Bindungsenergien haben. Es unterteilt die Grenzflächenspannung in einen dispersiven Anteil, einen Wasserstoffbrückenbindungsanteil sowie einen Anteil für sonstige polare Wechselwirkungen.^[84]

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \left(\sqrt{\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \cdot \gamma_2^p} + \sqrt{\gamma_1^H \cdot \gamma_2^H} \right) \quad (11)$$

6.2 Tropfenkonturanalyse an ADN-Presslingen

6.2.1 Methode

Die am häufigsten verwendete Methode zur Kontaktwinkelbestimmung an einheitlichen Oberflächen ist die Tropfenkonturanalyse. Dabei wird eine definierte Menge der Testflüssigkeit auf die Oberfläche einer festen Probe dosiert und der Tropfen im Gegenlicht fotografiert. Rechnergestützte Bildauswertung ermittelt dann aus der Kontur des Tropfens den Kontaktwinkel.

Ein erster Ansatz um die freie Oberflächenenergie von ADN zu bestimmen, war eine große, homogene und verhältnismäßig glatte Oberfläche durch Pressen von Pellets zu erzeugen. Dazu wurden zunächst ADN-Presslinge aus Prills der mittleren Korngröße 200 und 65 µm (im Verhältnis 70:30) hergestellt: Mit einer hydraulischen Presse wurde jeweils 1 g der Mischung mit 15 kbar Druck zu Presslingen mit 13 mm Durchmesser und 4,5 mm Höhe verdichtet.

In Abbildung 69 ist der eigentliche Kontaktwinkel-Messaufbau skizziert: über dem ADN-Pellet wurde zur Flüssigkeitsdosierung eine *Hamilton*-Mikroliterspritze montiert, das Flüssigkeitsvolumen betrug pro Aufnahme 6 µl. Die Bildaufnahme erfolgte mit einer *Sony*

6 Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von ADN

Alpha 77-II mit *Sigma 105 mm f 2.8* Makroobjektiv, als Lichtquelle diente ein fernsteuerbarer Blitz *Godox TT-865*. Die Bildauswertung wurde mit der Freeware *ImageJ* und dem Plugin „Low-bond axisymmetric drop shape analysis“^[85] durchgeführt.

Im Anhang (Abschnitt 8.5, Tabelle 28) sind die Eigenschaften der verwendeten Testflüssigkeiten aufgeführt.

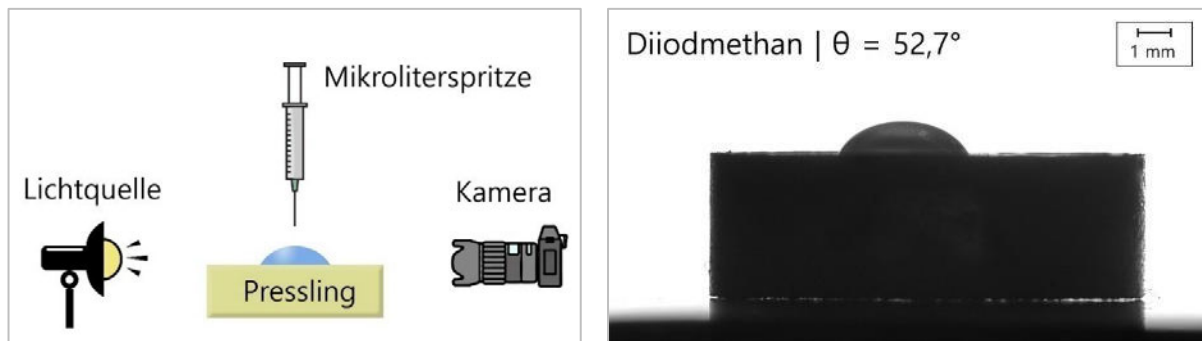


Abbildung 69: Messaufbau (links) und Beispielfoto aus der Messkampagne (rechts)

6.2.2 Ergebnisse und Diskussion

Als Testflüssigkeiten wurden Diiodmethan, Bromnaphthalin, Ethylenglycol, Glycerin, Wasser, 1-Decanol, THF, *n*-Heptan, *n*-Hexan und Formamid verwendet. Zwischen Formamid und ADN kam es unmittelbar nach Dosierung des Tropfens zu einer chemischen Reaktion, Flüssigkeit und Pressling verfärbten sich stark. Die Messreihe mit Formamid wurde daher verworfen. Wasser, THF sowie Heptan und Hexan benetzen die Probe vollständig und zeigen 0° Kontaktwinkel. Es wurden pro Substanz jeweils 4 Messungen durchgeführt und der Mittelwert des linken und rechten Kontaktwinkels nach einer Zeit von 10 Sekunden bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 15 dargestellt.

Leider ist mangels geeigneter Testflüssigkeiten keine Studie der Oberflächeneigenschaften nach VAN OSS und GOOD möglich: die klassischerweise als Testsubstanzen eingesetzten Materialien THF (mit hauptsächlich saurem Charakter) und Ethylenglycol (mit hauptsächlich basischem Charakter) geben aufgrund der immensen Löslichkeit von ADN bzw. starker Hygroskopizität keine brauchbaren Messergebnisse.

Tabelle 15: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen aus Tropfenkonturanalyse

Substanz	Kontaktwinkel θ [°]	$\frac{\gamma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\gamma_L^d}}$	$\sqrt{\frac{\gamma_L^p}{\gamma_L^d}}$
Diiodmethan	$52,7 \pm 3,9$	5,723	0
Bromnaphthalin	$29,0 \pm 0,3$	6,260	0
n-Heptan	0 ± 0	4,483	0
n-Hexan	0 ± 0	4,297	0
1-Decanol	$29,5 \pm 1,4$	5,657	0,533
Glycerin	$39,0 \pm 1,6$	9,262	0,845
Ethylenglycol	$14,3 \pm 4,8$	9,14	0,898
THF	0 ± 0	5,566	0,416
Wasser	0 ± 0	15,592	1,530

Die Messwerte wurden nach dem OWRK-Modell (Gleichung (8)) ausgewertet, der entsprechende Plot ist in Abbildung 70 dargestellt.

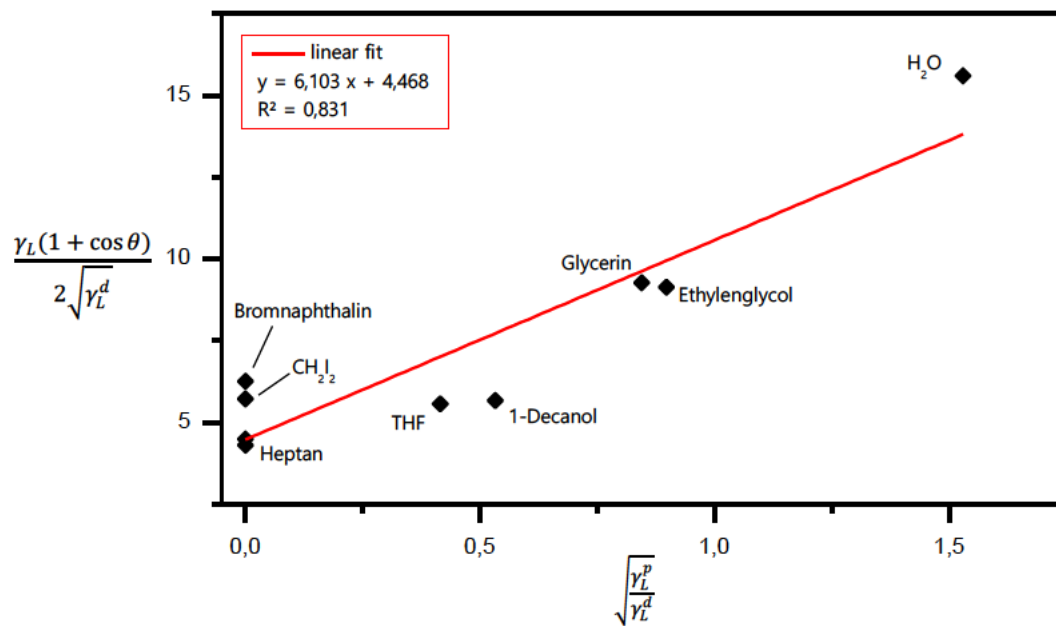


Abbildung 70: OWRK-Plot der Tropfenkonturanalyse

6 Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von ADN

Aus Steigung und y-Achsenabschnitt der linearen Anpassung lassen sich nach Gleichung (8) die dispersiven und polaren Anteile der freien Oberflächenenergie berechnen:

Tabelle 16: Freie Oberflächenenergie von ADN-Presslingen

polarer Anteil γ_s^p	37,3 mN/m
dispersiver Anteil γ_s^d	20,0 mN/m
Gesamte freie Oberflächenenergie	57,2 mN/m

Sowohl die gemessenen Kontaktwinkel wie auch die daraus bestimmten Bestandteile der freien Oberflächenenergie müssen kritisch hinterfragt werden. Durch diverse Sachverhalte können z.T. große Ungenauigkeiten entstehen:

- ADN löst sich sehr gut in vielen der verwendeten Testflüssigkeiten. Durch Solvationsprozesse und „Einziehen“ des Lösemittels in die Presskörper wird die Tropfenform unter Umständen massiv verfälscht. Speziell bei THF, welches einen Kontaktwinkel von 0° zeigt, weicht der Kontaktwinkel vermutlich stark ab.
- Glycerin und Ethylenglycol sollten als Testflüssigkeiten nur in analytischer Reinheit (99,9 %) verwendet werden, entsprechend sind die Flüssigkeitseigenschaften zur Berechnung bestimmt worden. Beide Substanzen sind jedoch stark hygroskopisch, die Aufnahme von Wasser während der Probenvorbereitung und -durchführung könnte nur mit großem Aufwand verhindert werden. Durch den zum Messzeitpunkt unbestimmten Wassergehalt weichen die zur Berechnung herangezogenen Oberflächenspannungen vermutlich deutlich von den verwendeten Werten (Siehe Anhang 8.5) ab.
- Die verwendeten ADN-Prills werden zur Vermeidung von Agglomeraten in Transport und Handling direkt nach dem Spray-Prilling mit 0,2 % pyrogener Kieselsäure versetzt. Es kann nicht sichergestellt werden, welcher Anteil an Kieselsäure tatsächlich auf der Oberfläche der untersuchten Presskörper vorliegt und in wie weit der Kontaktwinkel dadurch verändert wird.

Speziell die ersten beiden Punkte sorgen dafür, dass im Bereich der höheren Wertepaare im OWRK-Plot (rechte Hälfte des Diagramms in Abbildung 70) große Abweichungen entstehen, Steigung und Achsenabschnitt können dadurch deutlich verfälscht werden.

Unter Berücksichtigung der genannten Sachverhalte und in Anbetracht der relativ großen Abweichung in der linearen Ausgleichsgerade wurde entschieden, auf eine Auswertung nach weiteren Berechnungsmethoden zu verzichten und mit der Washburn-Methode ein anderes Verfahren zur Kontaktwinkelbestimmung zu verwenden.

6.3 Washburn-Messungen am ADN-Pulverbett

6.3.1 Methode

Die WASHBURN-Methode dient zur Kontaktwinkelmessung an porösen Substanzen wie bspw. Partikelschüttungen, Fasern oder Textilien. Bei der Untersuchung von pulverförmigen Substanzen wird die Probe dafür in ein Teströhrchen gefüllt, welches am unteren Ende eine Membran (z.B. Glasfritte oder Filterpapier) aufweist. Das Gewicht der Probe wird fortlaufend von einer Feinwaage aufgezeichnet und von unten eine Testflüssigkeit so herangeführt, dass der Flüssigkeitsspiegel gerade die Membran berührt (siehe Abbildung 71 links).

Aufgrund von Kapillarkräften wird die Flüssigkeit nach oben gezogen, am Kraftsensor wird die zeitliche Massenzunahme bestimmt. Fasst man die Hohlräume in der Pulverschüttung als Bündel von Kapillaren auf, dann lässt sich der zeitliche Verlauf der Massenzunahme durch die WASHBURN-Gleichung beschreiben:

$$\frac{m^2}{t} = \frac{C \rho^2 \gamma \cos \theta}{\eta} \quad (12)$$

mit

$m \triangleq$ Masse	$\gamma \triangleq$ Oberflächenspannung der Flüssigkeit
$t \triangleq$ Zeit	$\theta \triangleq$ Kontaktwinkel
$\rho \triangleq$ Dichte der Flüssigkeit	$\eta \triangleq$ Viskosität der Flüssigkeit

Die Kapillaritätskonstante C beschreibt die Eigenschaften des Pulverbetts, sie ist von der Oberfläche und Porosität sowie dem mittleren Radius der Kapillaren abhängig.^[86]

In Abbildung 71 ist rechts eine entsprechende Messkurve dargestellt, üblicherweise wird dabei die quadrierte Massenzunahme gegen den zeitlichen Verlauf aufgetragen. Nach einem von der Benetzung des Filterpapiers geprägten Anfangsbereich weist die Kurve

6 Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von ADN

einen linearen Bereich auf, in dem $\Delta(m^2)$ direkt proportional zum Zeitverlauf ist. In diesem Bereich gilt Gleichung (12) und aus der Steigung der Kurve kann der Kontaktwinkel berechnet werden.^[87]

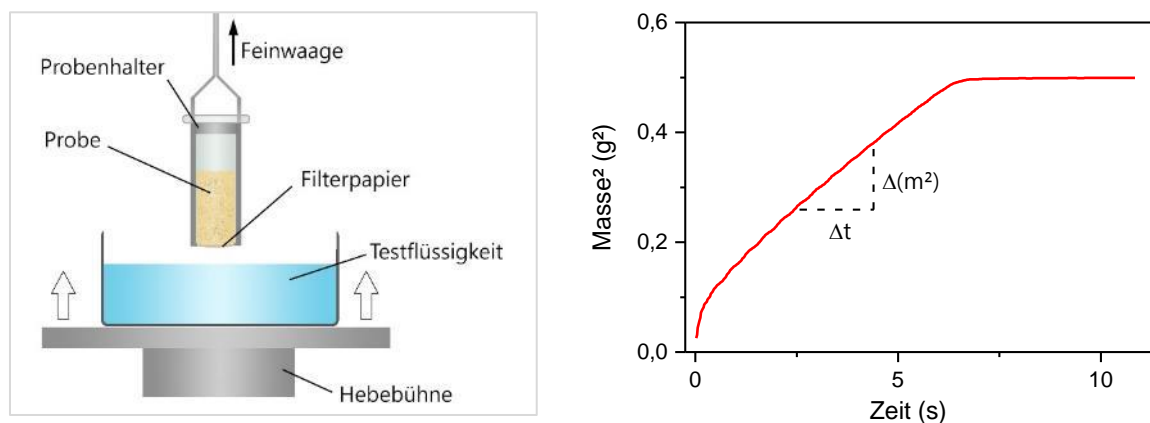


Abbildung 71: Prinzipieller Washburn-Versuchsaufbau (links), typische Messkurve (rechts)

Bei bekannten Eigenschaften der Testflüssigkeit (ρ , γ , η) fehlt in Gleichung (12) nach einer Messung nur noch die Kapillarkonstante C zur Bestimmung des Kontaktwinkels θ . Um diese Konstante zu ermitteln, wird vor der eigentlichen Messreihe eine Messung mit einer ideal benetzenden Testflüssigkeit ($\cos \theta = 1$) durchgeführt und C berechnet. Üblicherweise verwendet man dafür wegen ihrer niedrigen Oberflächenspannung n -Alkane wie bspw. n -Heptan. Weil für jede Messung ein frisches, neues Pulverbett hergestellt werden muss, ist es von entscheidender Bedeutung bei jeder Probenvorbereitung möglichst die exakt gleiche Packungsdichte und -porosität zu gewährleisten. Nur so kann bei jeder Messung die Kapillaritätskonstante C als konstant angenommen und eine verlässliche Messreihe erstellt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Washburn-Messungen mit einem Force-Tensiometer *K100* der Firma Krüss durchgeführt (siehe Abbildung 72), Gerätesteuerung und Auswertung der Messungen erfolgte mit dem zugehörigen Softwarepaket *Advance 1.10*.

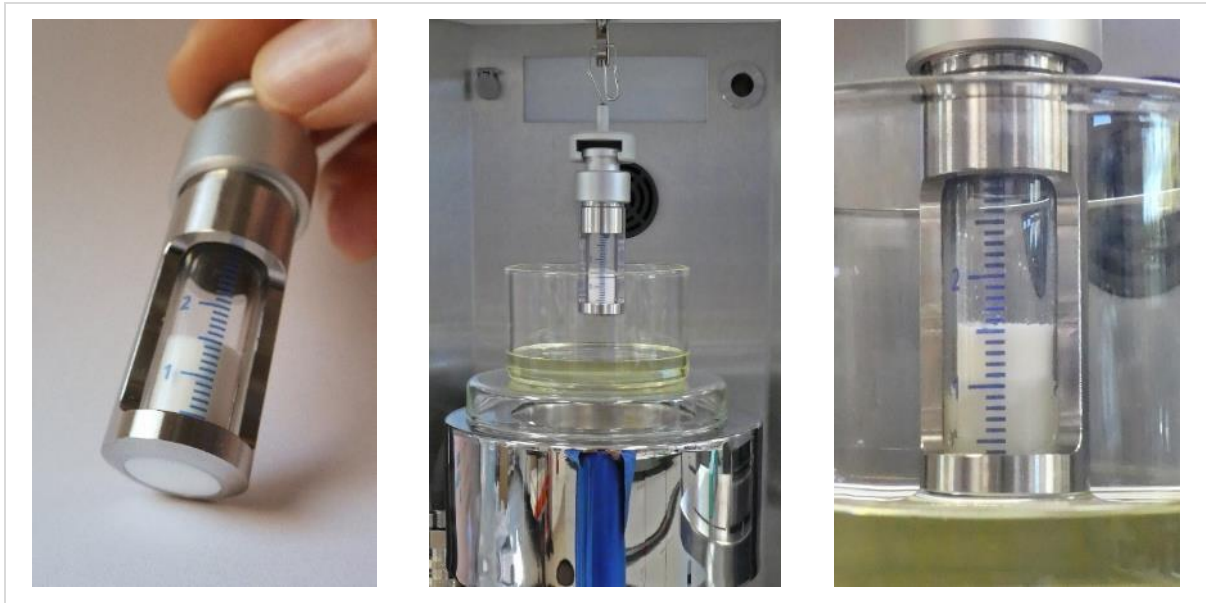


Abbildung 72: Versuchsaufbau Force-Tensiometer K100. Links: Probengefäß mit Filterpapier am Boden. Mitte: Gesamt-Setup. Rechts: Benetzung des Pulverbetts während der Messung.

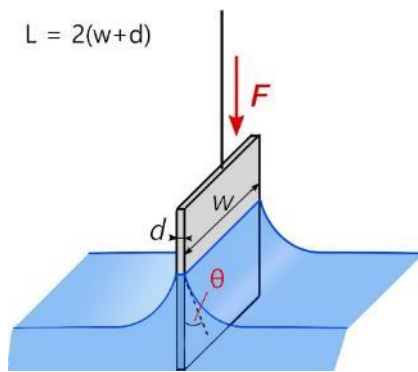
6.3.2 Auswahl und Charakterisierung geeigneter Testflüssigkeiten

Um trotz der guten Löslichkeit von ADN verlässliche Messwerte mit mittel bis stark polaren Testflüssigkeiten zu erhalten, wurden analog zu dem Ansatz von KIESVAARA und YLIRUUSI^[88] zunächst gesättigte Lösungen von ADN in Wasser, Methanol und 2-Propanol hergestellt. Die zur Berechnung von Gleichung (12) benötigten Werte für Dichte, Viskosität und Oberflächenspannung der Lösungen verändern sich dabei im Vergleich zu den reinen Lösemitteln stark und müssen in einem ersten Schritt neu bestimmt werden. Zur Messung der Dichte wurde dabei das Gewicht eines definierten Volumens gemessen. Die dynamische Viskosität wurde mit Hilfe eines Rheometers vom Typ *Kinexus Lab+* vom Hersteller Malvern bestimmt.

Um die Oberflächenspannung zu bestimmen, wurde mit der WILHELMY-Plattenmethode^[89] mit dem Force-Tensiometer K100 zunächst die Grenzflächenspannung der jeweiligen Lösung an einer Platin-Platte bestimmt. Dabei wird die Kraft gemessen, die auftritt, wenn eine definierte Platte in die Testflüssigkeit eintaucht.

Die Oberflächenspannung berechnet sich dann nach Gleichung (13) aus der benötigten Kraft und der benetzten Länge L (\triangleq Umfang der Platte).

6 Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von ADN



$$\gamma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta} \quad (13)$$

Abbildung 73: Prinzip der Plattenmethode nach Wilhelmy^[90]

Zunächst wird der Kontaktwinkel an einer aufgerauten Platin-Platte vermessen. Platin ist chemisch inert, leicht zu reinigen und weist eine sehr hohe Oberflächenenergie auf, an der praktisch alle Flüssigkeiten ideal benetzen ($\cos \theta = 1$), d.h. man kann γ^{ges} direkt berechnen. Die polaren und dispersiven Anteile können ausgehend von der so bestimmten gesamt-Oberflächenspannung durch eine zweite Messreihe bestimmt werden: Bei der Benetzung von Teflon (Polytetrafluorethen), welches einen vernachlässigbaren polaren Anteil an der freien Oberflächenenergie hat, treten in guter Näherung nur disperse Wechselwirkungen auf.^[91] Aus dem Kontaktwinkel an Teflon und der zuvor an Platin bestimmten Gesamtoberflächenspannung kann man nach FOWKES über Formel (14) polare und disperse Anteile der Testflüssigkeiten berechnen:

$$\gamma_L^d = \frac{\gamma_L^2 (1 + \cos \theta)^2}{4 \gamma_S^d} \quad (14)$$

$$\gamma_L^p = \gamma_L - \gamma_L^d$$

Als Wert für die freie Oberflächenenergie der vorliegenden Teflon-Plättchen wurde dabei mit einem Wert von 19,8 mN/m gerechnet, in Tabelle 17 sind die so bestimmten Eigenschaften zusammengefasst.

Der Versuch, auf gleiche Weise eine gesättigte Lösung aus ADN in Ethylenglycol als Messflüssigkeit herzustellen war nicht erfolgreich: Trotz klimatisiertem Labor mit reduzierter Luftfeuchtigkeit nahm die Flüssigkeit (ausgehend von 99,9% Reinheit) sehr schnell Feuchtigkeit auf, der Bodensatz der gesättigten Lösung war in kurzer Zeit durch eindiffundiertes Wasser vollständig gelöst.

Tabelle 17: Eigenschaften gesättigter Lösung von ADN*

Lösemittel	ρ [g/cm ³]	η [mPas]	γ^{ges} [mN/m]	γ^{p} [mN/m]	γ^{d} [mN/m]
Wasser	1,468	23,7	59,0	31,8	27,2
Methanol	1,068	5,6	30,3	10,1	20,2
2-Propanol	0,829	4,9	22,5	1,3	21,2

*alle Werte bestimmt bei 20,0 °C

Als weitere Testflüssigkeiten wurden 1,5-Pentandiol, 1-Bromnaphthalin, 1-Octanol, Benzylalkohol und Diiodmethan ausgewählt.

6.3.3 Untersuchung von kristallinem und geprilltem ADN

Die erste Messreihe wurde mit kristallinem ADN ohne jegliche Zusätze durchgeführt. Kristallines ADN neigt auch bei vorsichtigem Umgang (Handling nur in klimatisierten Räumen etc.) nach einiger Zeit zur Agglomeration. Aus einem frischen Gebinde des Herstellers *Eurenco Bofors* wurden daher gegen Verklumpen zunächst 100 g ADN vorsichtig durch ein Sieb mit 50 µm Maschenweite gesiebt. Vor Beginn der eigentlichen Messreihe musste die Kapillaritätskonstante C bestimmt werden, für jede der folgenden Messungen wurde eine Substanzmenge von 1,50 g per Analysenwaage eingewogen und verschiedene Techniken zur Verdichtung getestet. Ziel war es, eine möglichst homogene Partikelpackung und damit quasi den gleichen Wert für C bei jedem Versuch zu erhalten.

Eine gängige Praxis in der Probenvorbereitung ist, den Probenträger nach Einwiegen des Materials von Hand auf den Labortisch zu klopfen und damit zu Verdichten. Mit 150 Wiederholungen konnte eine gute Reproduzierbarkeit der Messung erreicht werden. Die so bestimmte Kapillarkonstante war dadurch bei jeder Messung in einem engen Bereich reproduzierbar und das Verfahren wurde für die weiteren Messungen übernommen. Alle Messungen wurden bei einer Temperatur von 20 °C durchgeführt, die relative Luftfeuchte betrug zwischen 30 und 35 %.

6 Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von ADN

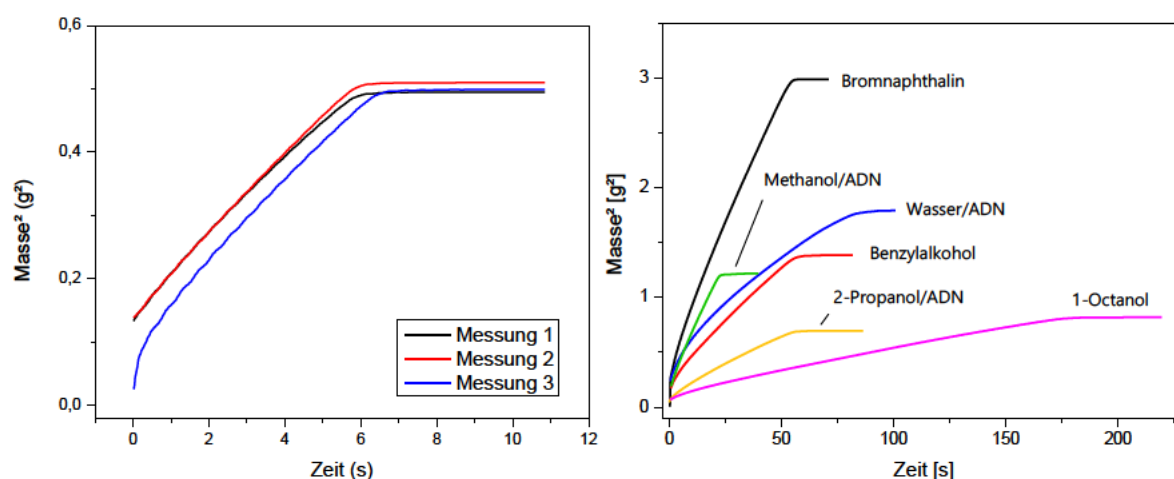


Abbildung 74: Messkurven der Untersuchung von kristallinem ADN. Links: Benetzung mit n -Heptan zur Bestimmung der Kapillarkonstante. Rechts: Messreihen mit verschiedenen Testflüssigkeiten

Die eigentlichen Kontaktwinkelmessungen erfolgten zusätzlich zu den im vorigen Kapitel hergestellten Testflüssigkeiten mit Bromnaphthalin, Diiodmethan, Benzylalkohol, 1-Octanol und 1,5-Pentandiol. Mit jeder Flüssigkeit wurden mindestens drei Messungen durchgeführt.

In Abbildung 74 links sind zur Veranschaulichung drei Wiederholungen der Benetzungsmessung mit n -Heptan dargestellt, rechts jeweils eine typische Messkurve der weiteren Testflüssigkeiten (die Messungen mit Diiodmethan und 1,5-Pentandiol sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet).

Analog wurde geprülltes ADN (Eurenco Bofors) der mittleren Korngröße $200\ \mu\text{m}$ untersucht, die im „Spray-Prilling“-Verfahren hergestellten Partikel sind durch den Hersteller mit 0,2 % pyrogener Kieselsäure (Typ Cab-O-Sil M5) versetzt. Im Vergleich zur Packung von ADN-Kristallen gestaltete es sich mit geprülltem ADN deutlich aufwendiger, eine homogene Packung und einheitliche Kapillaritätskonstante zu erreichen, die vorher genutzten 150 Wiederholungen führten zu großen Abweichungen. Bei häufigerem Aufklopfen (> 400 Mal) begannen sich die unterschiedlichen Korngrößenfraktionen in der zuvor statistisch verteilten Mischung zu separieren, wodurch im Pulverbett von oben nach unten ein deutlicher Gradient der verfügbaren Oberfläche entsteht. Die entsprechende Messkurve weist dann keinen klar linearen Bereich mehr auf, eine präzise Auswertung ist nicht möglich. Mit 300 Wiederholungen beim Aufklopfen und zusätzlichem Verdichten der oberen Schicht per passendem Spritzenkolben wurde schließlich ein zufriedenstellendes Ergebnis erzielt. In Tabelle 18 sind die entsprechenden Messwerte zusammengefasst.

Wie zu erkennen wird ADN bereitwillig von allen Flüssigkeiten benetzt, sobald sie einen geringen polaren Anteil aufweisen. Es sind einige Unterschiede im Benetzungsverhalten der beiden Erscheinungsformen von ADN deutlich, die sich zu einem Teil auf das Antibackmittel zurückzuführen lassen. Die Kieselsäure ist zwar nur mit einem Gehalt von 0,2 % enthalten, hat jedoch eine sehr geringe Korngröße, hohe Porosität und dadurch im Vergleich zu den annähernd perfekt kugelförmigen, glatten Prills einen nicht vernachlässigbaren Anteil an der Gesamtoberfläche und damit auch deutlichen Einfluss auf die Oberflächeneigenschaften (aus diversen Anwendungen ist zudem die ausgeprägte oberflächenaktive Wirkung von Siliciumverbindungen bekannt).

Tabelle 18: Kapillaritätskonstante und Benetzungswinkel von kristallinem und geprilltem ADN

	kristallines ADN	ADN-Prills *
<i>Kapillaritätskonstante</i>	<i>2,14 ± 0,06</i>	<i>1,89 ± 0,09</i>
Methanol/ADN #	0°	0°
2-Propanol/ADN #	0°	0°
Wasser/ADN #	0°	0°
Diiodmethan	69,3° ± 1,6°	55,0° ± 3,7°
1-Octanol	24,4 ± 0,7°	17,7° ± 0,7°
1,5-Pentandiol	0°	0°
Benzylalkohol	0°	4,5° ± 4,5°
Bromnaphthalin †	0°	35,1° ± 0,2°

** mit 0,2 % Antibackmittel; # gesättigte Lösung; † fragwürdiges Verhalten, siehe Text*

Ungewöhnlich ist das Benetzungsverhalten von Bromnaphthalin: Zum einen sollte es als Flüssigkeit mit rein dispersivem Anteil an der Oberflächenspannung einen Benetzungswinkel deutlich größer als 0° an ADN-Kristallen zeigen. Zum anderen ist der Unterschied zwischen kristallinem und geprilltem ADN unerwartet groß. Da die Benetzungsmessungen mit Bromnaphthalin auch bei den Untersuchungen der nachfolgenden Proben oft ein nicht nachvollziehbares Verhalten zeigten, wurden die damit ermittelten Kontaktwinkel nicht in die Auswertung der freien Oberflächenenergie eingerechnet.

Abbildung 75 zeigt als illustratives Beispiel einen Plot der Messwerte von kristallinem ADN entsprechend der OWRK-Berechnungsmethode. Die Abweichung R^2 des linearen Fit

6 Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von ADN

von den Messwerten ist bei beiden Washburn-Messungen im Vergleich zur Tropfenkonturanalyse deutlich besser. Verbleibende Ungenauigkeiten entstehen wahrscheinlich zum größten Teil durch Abweichungen in der Bestimmung der Werte für Kapillarkonstante sowie Flüssigkeitseigenschaften der gesättigten ADN-Lösungen. Eine weitere Verbesserung ist vermutlich nur mit unverhältnismäßig hohem Aufwand möglich.

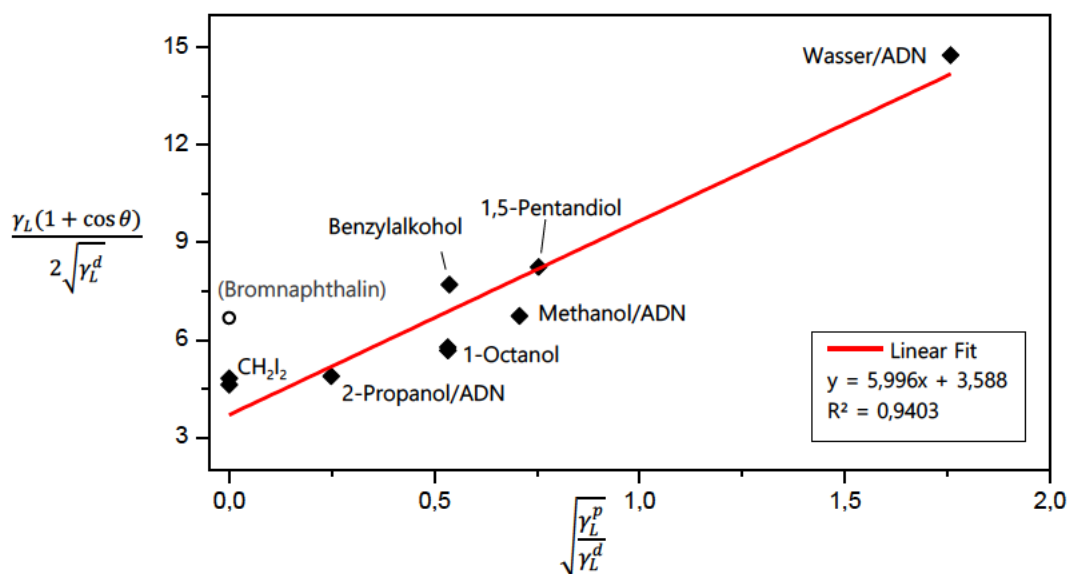


Abbildung 75: OWRK-Plot der Washburn-Kontaktwinkelmessungen an kristallinem ADN

Im Gegensatz zur Tropfenkonturanalyse können die Ergebnisse der Washburn-Messungen als verlässlich eingestuft werden. Mit Hilfe der Gerätesoftware des Force-Tensiometers wurde aus den Messdaten die Gesamt-Oberflächenenergie und ihre polaren sowie dispersiven Anteile nach verschiedenen Methoden berechnet, die Ergebnisse sind in Tabelle 19 dargestellt:

Tabelle 19: Berechnete freie Oberflächenenergie von ADN

Kristallines ADN				
Methode	γ^{ges} [mN/m]	γ^{d} [mN/m]	γ^{p} [mN/m]	$\gamma^{\text{p}} / \gamma^{\text{ges}}$
OWRK	49,3	16,0	33,3	68 %
Wu	54,7	21,9	32,8	60 %

ADN-Prills				
Methode	γ^{ges} [mN/m]	γ^{d} [mN/m]	γ^{p} [mN/m]	$\gamma^{\text{p}} / \gamma^{\text{ges}}$
OWRK	45,3	17,5	27,8	61 %
Wu	51,9	24,3	27,6	53 %

Wie zu erwarten, weichen die berechneten Werte je nach gewählter Methode voneinander ab. Vor allem durch die unterschiedliche Gewichtung (geometrisches vs. harmonisches Mittel, siehe Abschnitt 6.1.2) in der Herleitung der Werte ergeben sich zwischen OWRK und Wu Unterschiede. Betrachtet man beim kristallinen ADN den Anteil der polaren Wechselwirkungen an der gesamten Oberflächenenergie (Polarität) $\gamma^{\text{p}}/\gamma^{\text{ges}}$, so fällt auf das bei OWRK mit einem Anteil von 68 % der polare Anteil stärker repräsentiert ist als bei Wu mit 61 %. Analog gewichtet OWRK den polaren Einfluss auch bei den Prills stärker; in beiden Messreihen hat die Polarität nach Wu nur des 90 % Werts bei OWRK. Da für die ionische Verbindung ADN eine hohe Polarität erwartet wird und auch die meisten literaturbekannten Werte per OWRK-Methode bestimmt sind, wird im Folgenden mit deren Zahlenwerten weitergerechnet.

Im Vergleich zur kristallinen Probe haben die ADN-Prills einen etwas höheren Anteil an dispersiven Wechselwirkungen: Wahrscheinlich bedingt durch den Zusatz an Antibackmittel sinkt die Polarität von 68 % auf 61 % nach dem Prilling-Prozess. Die Gesamtoberflächenenergie nimmt um ca. 8 % ab. Unpolare Bindemittel mit höherem dispersivem Anteil sollten mit ADN-Prills einen niedrigeren Kontaktwinkel und damit bessere Benetzung zeigen, wenn auch in geringem Ausmaß. In der Berechnung nach Wu ist der dispersive Anteil der Prills deutlich stärker repräsentiert und annähernd gleich

6 Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von ADN

groß wie der polare Anteil, nach dieser Theorie wären deutlichere Unterschiede in der Benetzung erkennbar.

Die in Abschnitt 6.2.2 aufgeführten Ergebnisse aus der Tropfenkonturanalyse sind um ca. 16 % größer als die der Washburn-Messungen, auch das Verhältnis von polarem zu dispersivem Anteil ist um ca. 18 % erhöht. In erster Näherung und in Anbetracht der Umstände (primitiver Messaufbau, schlecht geeignete Testflüssigkeiten etc.) sind die Ergebnisse aus der „do it yourself“-Tropfenkonturanalyse jedoch besser als erwartet.

In der Literatur ist die Oberflächenspannung von ADN nur in geschmolzener Form beschrieben worden. TEIPEL und HEINTZ ermittelten mit Blasendruck-Tensiometrie eine Gesamtspannung von 89,0 mN/m für flüssiges ADN, polare und disperse Anteile konnten nicht bestimmt werden. Auch waren die in einem weiteren Tropfenkontur-Experiment ermittelten Kontaktwinkel auf Glas, Aluminium, Stahl und Teflon uneinheitlich.^[92] Ein Vergleich zwischen flüssiger Phase und den in dieser Arbeit ermittelten Werten für kristalline Partikel ist wenig zielführend, zudem ist das anormale Verhalten von ADN auf der Oberfläche fester Partikel hinlänglich bekannt. Nichts destotrotz errechneten RAHMAN et al. auf Basis der Oberflächenspannung von TEIPEL und HEINTZ eine Oberflächenspannung für die feste Phase von 124,8 mN/m, ohne jedoch einen experimentellen Nachweis dieses Werts zu erbringen. Der Wert muss stark bezweifelt werden.^[93]

In dieser Arbeit konnte somit zum ersten Mal die freie Oberflächenenergie von ADN präzise bestimmt werden, was für Fragestellungen der Anwendung in Raketentreibstoffen sehr hilfreich ist: Mit verschiedenen Methoden kann die Wechselwirkungsenergie mit Binderpolymeren berechnet und bewertet werden (siehe folgender Abschnitt), was schlussendlich wertvolle Aussagen zu Treibstoffviskosität in der Verarbeitung sowie Adhäsion an die ausgehärtete Polymermatrix etc. möglich macht. Trotz ihrer Bedeutung sind bisher fast keine Untersuchungen zur Oberflächenenergie von Explosivstoffen bekannt, in Tabelle 20 sind die hier ermittelten Werte zum Vergleich mit anderen typischen energetischen Materialien gegenübergestellt. ADN hat dabei in kristalliner Form den polarsten Charakter von allen.

Tabelle 20: Freie Oberflächenenergie verschiedener energetischer Materialien

	γ^{ges} [mN/m]	γ^{d} [mN/m]	γ^{p} [mN/m]	$\gamma^{\text{p}} / \gamma^{\text{ges}}$
ADN, kristallin	49,3	16,0	33,3	68 %
ADN, Prills	45,3	17,5	27,8	61 %
Ammoniumperchlorat ^[94]	63,56	28,9	34,66	61 %
RDX ^[95]	35,25	30,8	4,45	13 %
HMX ^[96]	40,1	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	-
PETN ^[97]	31,9	<i>n.a.</i>	<i>n.a.</i>	-
CL-20 ^[98]	42,65	40,61	2,04	5 %

6.3.4 Untersuchung von gecoateten ADN-Prills

Die in Abschnitt 5.1 beschriebene Beschichtung der ADN Prills mit organischen Polymeren wird sich vermutlich auch auf die freie Oberflächenenergie und ihre Bestandteile auswirken: Während vorher fast ausschließlich das ionische Kristallgitter die Wechselwirkungsmechanismen bestimmt hat, sind nach dem Coating vermutlich anteilig mehr dispersive Wechselwirkungen zu beobachten. In der Praxis bedeutet das, dass sich die Benetzbarkeit der beschichteten Prills mit Polymeren und damit die Viskosität der Treibstoffmischung verändert.

Analog zum vorigen Kapitel wurden Kontaktwinkel an beschichteten Partikeln per Washburn-Messungen untersucht. Es wurde entschieden, zur Vereinfachung auf die Messungen mit 1,5-Pentandiol und 1-Octanol zu verzichten: Mit Benzylalkohol und gesättigter methanolischer Lösung von ADN stehen sehr ähnliche Testflüssigkeiten zur Verfügung.

Da die Geschwindigkeit der Auflösung von ADN in Wasser durch die Polymerbeschichtung deutlich verringert wird, wurde vermutet, dass mit den beschichteten Partikeln auch vollentsalztes Wasser als Testflüssigkeit verwendet werden

6 Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von ADN

kann. Bei jeder der im Folgenden beschichteten Proben sind daher auch zwei Messungen mit VE-Wasser durchgeführt worden, allerdings zeigt sich dabei immer das in Abbildung 76 dargestellte Verhalten: Anstatt gegen Ende der Messung in ein Plateau überzugehen, nimmt die Masse wieder stark ab. Ursache dafür ist das Auflösen des ADN und Diffusion in die Testflüssigkeit, wie man auch durch deutliche Schlierenbildung im Vorratsbehälter erkennen kann. Die gemessenen Werte entlang der Kurve sind daher entgegen Grundprinzip von Gleichung (12) durch weitere Faktoren stark beeinflusst und können nicht zur Auswertung verwendet werden. Die untersuchten Prills wurden mit jeweils 1 % Polymer in dem in Abschnitt 5.1 beschriebenen Verfahren beschichtet.

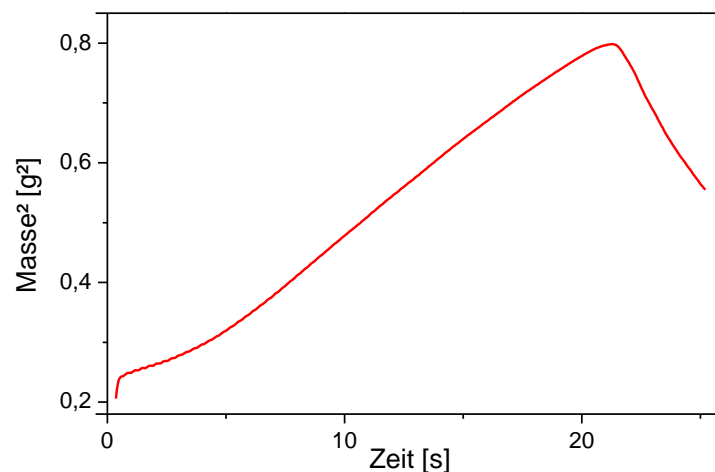


Abbildung 76: Washburn-Benetzungskurve von beschichteten ADN-Prills (PBA-7) mit VE-Wasser als Testflüssigkeit

In Tabelle 21 sind die so bestimmten Kontaktwinkel zusammenfassend aufgeführt. Wie auch schon bei der Messung von kristallinem Material und unbeschichteten ADN-Prills musste vor der eigentlichen Messreihe mit viel Aufwand das bestmögliche Packungsverfahren ermittelt werden, um eine gleichbleibende Kapillarkonstante zu ermöglichen. In der Messreihe der Probe mit PBA-5-Coating mit gesättigter methanolischer Lösung wurde im Nachhinein festgestellt, dass die Testflüssigkeit verunreinigt war; die entsprechenden Messergebnisse wurden verworfen.

Tabelle 21: Kontaktwinkel an beschichteten ADN-Prills aus Washburn-Messungen

	PBA-3	PBA-5	PBA-6	PBA-7	PBA-9
Kapillaritätskonstante	$2,59 \pm 0,06$	$2,94 \pm 0,12$	$2,58 \pm 0,17$	$2,49 \pm 0,19$	$2,65 \pm 0,18$
Diiodmethan [°]	$74,3 \pm 0,1$	$67,5 \pm 0,1$	$68,5 \pm 0,4$	$76,7 \pm 0,8$	$59,1 \pm 3,4$
Benzylalkohol [°]	0	$35,8 \pm 0,1$	$49,5 \pm 1,5$	$46,1 \pm 3,0$	$37,5 \pm 3,4$
Methanol/ADN* [°]	$30,7 \pm 1,3$	n.a. [#]	$58,8 \pm 0$	$42,3 \pm 7,1$	$41,1 \pm 1,3$
2-Propanol/ADN* [°]	0	$22,7 \pm 0,3$	0	0	0
Wasser/ADN* [°]	$73,1 \pm 1,5$	$73,0 \pm 3,9$	$85,0 \pm 1,2$	$86,7 \pm 1,3$	$75,9 \pm 1,5$

*gesättigte Lösung, [#]Messfehler

Die daraus errechnete freie Oberflächenenergie und ihre Bestandteile sind in Tabelle 22 aufgeführt, es wurde die OWRK-Methode zur Berechnung gewählt.

Tabelle 22: Freie Oberflächenenergie nach OWRK von beschichteten ADN-Prills

Beschichtung*	γ^{ges} [mN/m]	γ^{d} [mN/m]	γ^{p} [mN/m]	$\gamma^{\text{p}} / \gamma^{\text{ges}}$
ohne	45,3	17,5	27,8	61 %
PBA-3	31,8	22,4	9,4	30 %
PBA-5	28	21,6	6,4	23 %
PBA-6	22,0	18,0	4,0	18 %
PBA-7	28,3	16,6	11,7	41 %
PBA-9	28,9	23,4	5,5	19 %

*jeweils 1 %

Durch das Polymercoating nimmt bei allen Proben die gesamte freie Oberflächenenergie ab, im Schnitt wird sie um ca. 40 % reduziert. Besonders deutlich verändert sich auch der Anteil von polarem und dispersivem Anteil der Wechselwirkungen: Während beim Ausgangsmaterial der polare Anteil klar dominiert, sind bei den beschichteten

6 Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von ADN

Materialien die dispersiven Wechselwirkungen maßgeblich. Die Polarität wird um bis zu 70 % reduziert.

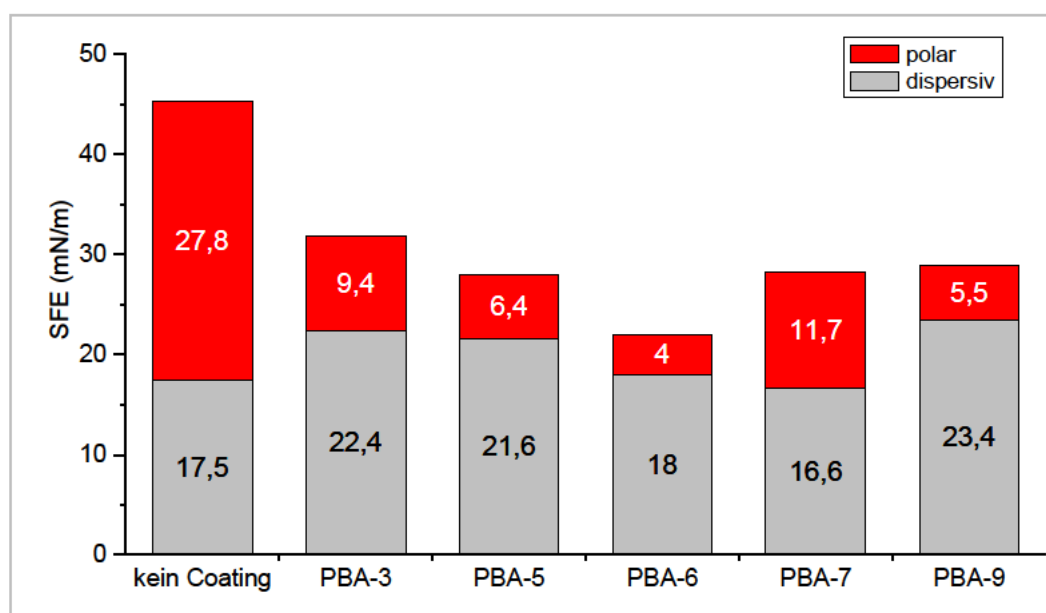


Abbildung 77: Freie Oberflächenenergien der beschichteten ADN-Prills

Im Vergleich zur Zusammensetzung der Polymere lässt sich keine Korrelation zu den erhaltenen Werten für die freie Oberflächenenergie oder dem polaren/dispersiven Anteil erkennen: Weder der Massenanteil von Monomer C und Monomer D bzw. von Monomer B oder Monomer A1 haben einen Einfluss, noch die jeweiligen Verhältnisse zueinander. Erwartet wurde ein Trend in Bezug auf das Verhältnis von Monomer C zur Monomer D bzw. zum Gesamtgehalt an Monomer B und Monomer A1. Eine Korrelation würde jedoch voraussetzen, dass die beschichteten Partikel quasi komplett und homogen mit der entsprechenden Polymerhülle umgeben sind und ADN dabei selbst keinen Einfluss mehr auf die Oberflächeneigenschaften hat. Wie sich an den vorangegangenen Untersuchungen gezeigt hat, ist das jedoch nicht der Fall.

Ein Vergleich zwischen den bestimmten Oberflächenenergien und den erzielbaren mechanischen Eigenschaften der entsprechenden Treibstoffe (5.2.2.1) zeigt, dass von den hier vermessenen Prills solche mit Coating PBA-7 mit Abstand die beste Anhaftung zwischen ADN und Binderpolymer ermöglichen. Neben der kovalenten Anbindung von Beschichtung zum Polymer dürften auch intensivere Wechselwirkungen eine Rolle spielen, auffällig ist insbesondere die hohe Polarität von PBA-7 (41 %), welche eine deutlich stärkere Anhaftung an den Binder ermöglichen sollte als bspw. Coating PBA-6 mit 18 % Polarität.

6.4 Bestimmung der Oberflächenspannung typischer Binderpolymere

Um die Wechselwirkungen zwischen ADN-Partikeln und den im Treibstoff eingesetzten Bindermaterialien bewerten zu können, muss die oben bestimmte freie Oberflächenenergie der Partikel mit der Oberflächenspannung der Polymere verglichen werden. Zwar gibt es viele Untersuchungen zur Oberflächenspannung von Polymeren in flüssiger und fester Form, die bei Composit-Raketentreibstoffen verwendeten Materialien wurden jedoch kaum untersucht. In der vorliegenden Arbeit wurden daher zwei Modellsysteme auf Basis der am Häufigsten verwendeten Binder HTPB und GAP untersucht.

6.4.1 Vor Aushärtung

Um einen Rückschluss auf die Auswirkung der Oberflächenspannung auf die Viskosität des Treibstoffs während dem Mischvorgang zu erhalten, wurde zunächst die Oberflächenspannung von HTPB und GAP-Diol in flüssiger Form untersucht. Als Messmethode wurde die Plattenmethode nach Wilhelmy gewählt, analog zum Vorgehen in Abschnitt 6.3.2 sind die flüssigen Proben mit Messungen an Platin- und PTFE-Plättchen vermessen worden.

Tabelle 23: Oberflächenspannung flüssiger Binderpolymere

	θ gegen PTFE [°]	γ^{ges} [mN/m]	γ^{d} [mN/m]	γ^{p} [mN/m]	$\gamma^{\text{p}} / \gamma^{\text{ges}}$
HTPB	$73,3 \pm 3,7$	34,2	28,8	5,4	16 %
GAP	$90,4 \pm 2,0$	47,8	33,4	14,4	30 %

GAP hat wie erwartet durch seinen molekularen Aufbau als Polyether mit endständigen Aziden eine höhere Polarität als HTPB, der Anteil ist annähernd doppelt so groß.

6.4.2 Nach Aushärtung

Nach Vermischen mit der Härterkomponente (Polyisocyanat) und vollständiger Aushärtung ändert sich die chemische Struktur und damit auch die Oberflächenbeschaffenheit des Polymers – maßgeblich ist dabei die Umwandlung der Hydroxylgruppen zu Urethan-Einheiten. Auch hat das Grundgerüst der verwendeten Isocyanate selbst einen Einfluss: So finden sich bei vielen kommerziell verwendeten Polyisocyanaten Biuret- oder Uretidion-Strukturen, die durch Wasserstoffbrückenbindungen und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen die Oberflächeneigenschaften stark beeinflussen können.^[99] Die Eigenschaften zweier purer Bindersystems ohne Füllstoffe (sog. „Gumstock“) wurden im Folgenden untersucht.

Als Modellsystem wurden typische, in Treibstoffen verwendete Binderpolymere mit der in Tabelle 24 aufgeführten Zusammensetzung hergestellt.

Tabelle 24: Zusammensetzung der verwendeten Gumstocks

	Gumstock HTPB	Gumstock GAP
HTPB	93,6	-
GAP-Diol	-	90,9
IPDI	6,4	3,5
Desmodur® N 3300*	-	5,6
DBTL#	0,03	0,03
NCO/OH	0,85	0,85

* HDI trimer mit Uretidion-Grundstruktur; # Katalysator

Nach Aushärten bei 50 °C für 24 Stunden wurde die freie Oberflächenenergie der entstandenen Polymere mit einem *Mobile Surface Analyzer* der Firma Krüss bestimmt. Dabei handelt es sich um ein mobiles und kompaktes Tropfenkontur-Messgerät. Mit Hilfe von intern verbauten Dosiereinheiten für die Testflüssigkeiten Diiodmethan und Wasser wird bei einem Messvorgang eine präzise definierte Menge der Flüssigkeiten auf die zu untersuchende Probe gegeben, eine eingebaute Kamera mit Beleuchtungseinheit nimmt dann ein Bild des Tropfens auf. Über einen angeschlossenen Laptop bestimmt der Bildverarbeitungsalgorithmus der zugehörigen Software „Advance 1.10“ den Kontaktwinkel (Abbildung 78). Von jeder Probe wurden mindestens 4 Messungen durchgeführt und der Mittelwerte gebildet. Aus den gemessenen Kontaktwinkeln

6 Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von ADN

wurden dann per OWRK-Methode die Bestandteile der freien Oberflächenenergie berechnet. Die Messergebnisse sind in Tabelle 25 zusammengefasst.

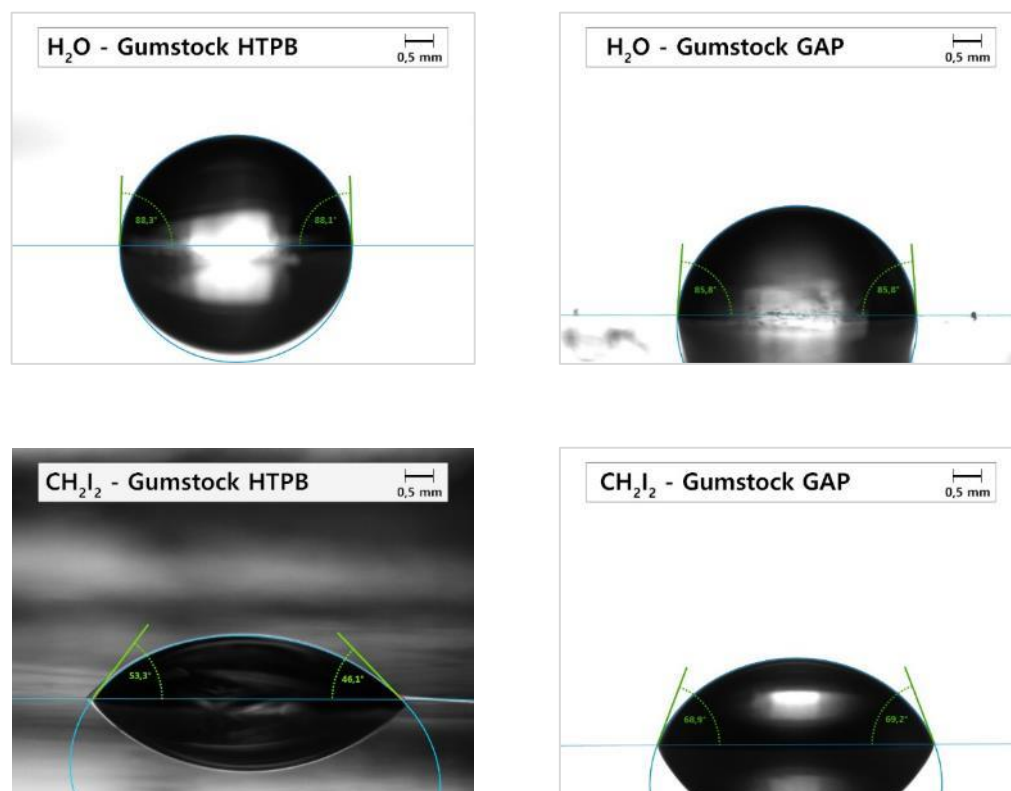


Abbildung 78: Kontaktwinkel an Binderpolymeren, Screenshot aus Gerätesoftware

Tabelle 25: Freie Oberflächenenergie der Binder-Gumstocks

	Gumstock HTPB	Gumstock GAP
θ mit Wasser [°]	$86,3 \pm 3,3$	$86,1 \pm 2,5$
θ mit Diiodmethan [°]	$49,4 \pm 2,7$	$67,7 \pm 4,9$
γ^{ges} [mN/m]	37,1	29,2
γ^{p} [mN/m]	2,5	5,0
γ^{d} [mN/m]	34,6	24,2
$\gamma^{\text{p}} / \gamma^{\text{ges}}$	7 %	17 %

Im Vergleich zu den Präpolymeren bleibt im Fall von HTPB die Gesamtoberflächenspannung nahezu konstant, jedoch nimmt wahrscheinlich durch chemische Umwandlung der freien Hydroxylgruppen die Polarität deutlich ab. Im Fall von GAP wird die gesamte Oberflächenspannung deutlich reduziert, die Polarität des Gesamtsystems wird ähnlich wie bei HTPB auf ungefähr die Hälfte des Ausgangswertes reduziert.

6.5 Adhäsionsarbeit und Benetzungsenthalpie

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, aus den gemessenen Oberflächenenergien von ADN-Partikeln und verschiedenen Binderpolymeren das Benetzungsverhalten in verschiedenen Kombinationen quantitativ zu bestimmen. Wie im vorigen Abschnitt gezeigt, ändern sich durch das Beschichten von ADN Prills die Oberflächeneigenschaften; Wahrscheinlich wirkt sich das auch in größerem Ausmaß auf die Benetzbarkeit der entsprechenden Partikel aus.

Basierend auf dem OWRK-Modell kann das Ausmaß adhäsiver Wechselwirkungen zwischen flüssiger und fester Phase durch das Konzept der Adhäsionsarbeit W_A beschrieben werden. Dabei wird das Zusammenspiel von polaren und dispersiven Anteilen an der jeweiligen Oberflächenspannung berechnet:

$$W_A = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \right) \quad (15)$$

Wird diese Berechnung mit dem Modell von GOOD und GIRIFALCO für die Grenzflächenspannung zwischen einer Flüssigkeit und einem Festkörper^[100] kombiniert, kann mit Hilfe von Gleichung (16) die freie Benetzungsenthalpie ΔG_i berechnet werden:

$$\Delta G_i = \gamma_l^{ges} - 2 \left(\sqrt{\gamma_s^d \cdot \gamma_l^d} + \sqrt{\gamma_s^p \cdot \gamma_l^p} \right) \quad (16)$$

Negative Werte für ΔG_i bedeuten dabei, dass eine Benetzung der festen Oberfläche thermodynamisch begünstigt ist, je negativer desto besser wird die Oberfläche von der Flüssigkeit benetzt und desto kleiner ist der Kontaktwinkel. Einen ersten Eindruck

vermittelt dabei ein Vergleich der Polarität der jeweiligen Oberflächenspannungen: In erster Näherung ist die Benetzung besser, je mehr sich die Polarität von fester und flüssiger Phase gleichen. Die Benetzungsenthalpie für verschiedene Kombinationen der beschichteten ADN-Prills mit flüssigem HTPB bzw. GAP ist in Tabelle 26 aufgeführt.

Tabelle 26: Benetzungsenthalpie ΔG_i für diverse ADN/Binder-Kombinationen

	HTPB [mN/m]	GAP [mN/m]
ADN, Prills	-35,2	-40,6
ADN Prills, beschichtet mit PBA-3	-30,8	-30,2
ADN Prills, beschichtet mit PBA-5	-27,4	-25,1
ADN Prills, beschichtet mit PBA-6	-20,6	-16,4
ADN Prills, beschichtet mit PBA-7	-25,4	-25,3
ADN Prills, beschichtet mit PBA-9	-28,6	-25,9

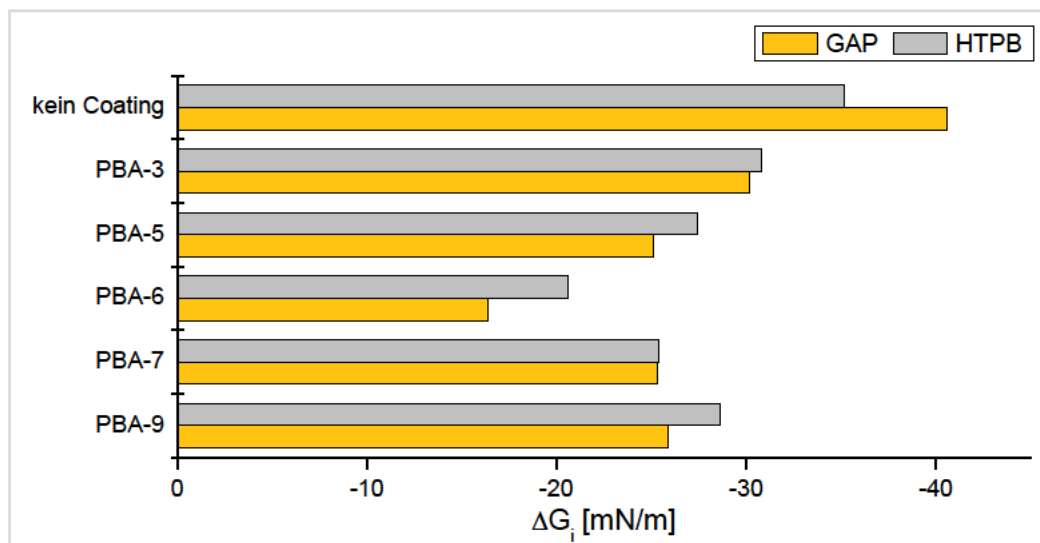


Abbildung 79: Vergleich der Benetzungsenthalpien verschiedener ADN Prills mit GAP und HTPB

Die unbeschichteten ADN-Prills werden durch ihre große Polarität wie erwartet besser vom ebenfalls polaren GAP benetzt als von HTPB. Durch die Beschichtungen wird bei allen Proben die gesamte freie Oberflächenenergie reduziert, wodurch auch die freie Benetzungsenthalpie abnimmt und eine Verschlechterung der Benetzbarkeit eintritt. Je nach Polarität der gecoateten Prills wird die Benetzbarkeit unterschiedlich stark

6 Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von ADN

beeinflusst, am stärksten ist der Unterschied bei den Prills mit Coating PBA-6 in Kombination mit GAP zu sehen. Hier verringert sich der Betrag von ΔG_i um mehr als 50 %, in einer Treibstoffmischung wird dadurch die Viskosität vermutlich ansteigen und die Misch- und Gießbarkeit dementsprechend negativ beeinflusst. Bei allen Proben ist die freie Benetzungsenthalpie jedoch noch im zweistelligen negativen Bereich, die vollständige Benetzung der Partikel ist nach wie vor thermodynamisch begünstigt. Zusammenfassend zeigt sich, dass durch die Beschichtung von ADN-Prills die Benetzbarkeit zwar reduziert aber nicht verhindert wird; selbst im schlechtesten Fall bleibt die freie Benetzungsenthalpie noch deutlich negativ.

Die Berechnung der Adhäsionsarbeit und Grenzflächenspannung zwischen ADN-Prills und den im Abschnitt 6.4.2 beschriebenen Gumstocks nach den Formeln (7) und (15) ergibt die in Tabelle 27 dargestellten Werte:

Tabelle 27: Adhäsionsarbeit und Grenzflächenspannung zwischen ADN-Prills und Gumstocks

Anbindung ADN-Prills an	W_A [mN/m]	$\gamma_{1,2}$ [mN/m]
HTPB Gumstock	65,9	16,5
GAP Gumstock	64,7	9,8

ADN-Prills zeigen basierend auf dem OWRK-Modell damit annähernd die gleichen adhäsiven Wechselwirkungen zum HTPB- wie zum GAP-basierten Bindersystem. Die Grenzflächenspannung ist in Kombination mit GAP-basiertem Gumstock um ca. 7 mN/m kleiner als beim HTPB-basierten System, da der Gumstock selbst eine um 7 mN/m geringere freie Oberflächenenergie aufweist.

Eine analoge Betrachtung für die beschichteten ADN-Prills wäre falsch, da das Polymercoating auf den beschichteten Prills PBA-3 bis PBA-9 mit Isocyanaten im Gumstock unter Ausbildung kovalenter Bindungen reagiert. Die Adhäsion ist damit deutlich stärker von kovalenten Wechselwirkungen bestimmt, welche im OWRK-Berechnungsmodell aber nicht betrachtet werden.

6.6 Literaturverzeichnis

- [76] U. Teipel, in *Energetic Materials: Particle Processing and Characterization*, Wiley, **2006**, pp. 403-431.
- [77] S. S. Jung, S. K. Hyoun, D. L. Keun, K. K. Jeong, *A Study on the Interfacial Characteristics of Nitramine Explosive-Polymer Binder*, American Institute of Chemical Engineers, New York, **2004**.
- [78] T. Nguyen Trung, D. Phan, D. C. Nguyen, V. Do, L. G. Bach, *Polymers* **2018**, *10*, 1396.
- [79] D. J. Hoss, R. Knepper, P. J. Hotchkiss, A. S. Tappan, B. W. Boudouris, S. P. Beaudoin, *Journal of Colloid and Interface Science* **2016**, *473*, 28-33.
- [80] F. M. Fowkes, *Industrial & Engineering Chemistry* **1964**, *56*, 40-52.
- [81] D. K. Owens, R. C. Wendt, *Journal of Applied Polymer Science* **1969**, *13*, 1741-1747.
- [82] S. Wu, *The Journal of Adhesion* **1973**, *5*, 39-55.
- [83] C. J. Van Oss, M. K. Chaudhury, R. J. Good, *Chemical Reviews* **1988**, *88*, 927-941.
- [84] C. Jie-Rong, T. Wakida, *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, *63*, 1733-1739.
- [85] A. F. Stalder, T. Melchior, M. Müller, D. Sage, T. Blu, M. Unser, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2010**, *364*, 72-81.
- [86] E. W. Washburn, *Physical Review* **1921**, *17*, 273-283.
- [87] S. Kirdponpattara, M. Phisalaphong, B.-m. Z. Newby, *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *397*, 169-176.
- [88] J. Kiesvaara, J. Yliruusi, *International Journal of Pharmaceutics* **1993**, *92*, 81-88.
- [89] A. Alghunaim, S. Kirdponpattara, B.-m. Z. Newby, *Powder Technology* **2016**, *287*, 201-215.
- [90] https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wilhelmy_plate.svg, aufgerufen am 23.02.2020
- [91] M. Żenkiewicz, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering* **2007**, *24*.
- [92] U. Teipel, T. Heintz, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2005**, *30*, 404-411.
- [93] A. Rahman, J. Chin, K. H. Cheah, *Aerospace* **2018**, *5*, 29.
- [94] M. Cheng, X. Liu, Q. Luo, X. Duan, C. Pei, *CrystEngComm* **2016**, *18*, 8487-8496.

6 Untersuchung der Oberflächeneigenschaften von ADN

- [95] J. S. Shim, H. S. Kim, K. D. Lee, J. K. Kim, in *Proceedings of the 2004 Annual Conference of AIChE, Austin, TX, USA*, **2004**, pp. 7-12.
- [96] M. Doukkali, E. Gauthier, R. B. Patel, V. Stepanov, H. Hadim, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2017**, 42, 1185-1190.
- [97] T. T. Nguyen, D. N. Phan, D. C. Nguyen, V. T. Do, L. G. Bach, *Polymers* **2018**, 10, 1396.
- [98] Y. Zhao, X. Wang, X. Li, Y. Luo, G. Li, *Materials* **2019**, 12, 1402.
- [99] M. Dogan, M. S. Eroglu, H. Y. Erbil, *Journal of Applied Polymer Science* **1999**, 74, 2848-2855.
- [100] R. J. Good, L. A. Girifalco, *The Journal of Physical Chemistry* **1960**, 64, 561-565.

7 Materialien und Methoden

Optische Bombe

Zur Bestimmung der Treibstoff-Abbrandrate bei verschiedenen Drücken wurde eine Eigenkonstruktion der Firma BAYERN-CHEMIE verwendet. Das Messverfahren der sog. „optischen Bombe“ beruht auf einem Druckbehälter mit Quarzglas-Sichtfenster (siehe Abbildung 80). Im Inneren des Druckbehälters ist ein Probenhalter zur Aufnahme von stäbchenförmigen Treibstoffproben mit 52 mm Länge und 10 mm Durchmesser montiert.

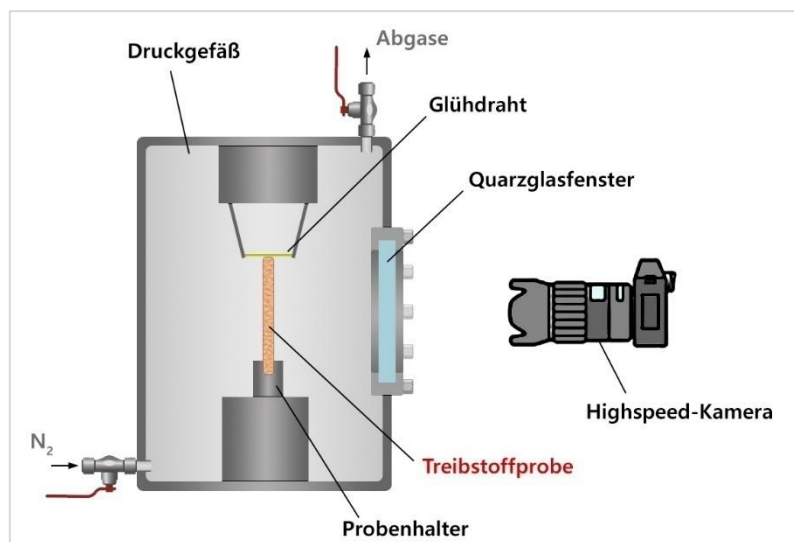


Abbildung 80: Schema des Versuchsaufbaus "optische Bombe"

Die Treibstoffprobe wird am oberen Ende durch einen Glühdraht entzündet, der Fortschritt der Flammenfront wird durch das Glasfenster per Highspeed-Kamera mit 120 fps verfolgt. Nach Kalibrierung des Kamerabildes wird mit Hilfe einer eigens entwickelten Software zur digitalen Bildanalyse und -auswertung die Abbrandgeschwindigkeit automatisiert bestimmt. Über entsprechende Ventile kann der Druck im Inneren des Behälters mit Stickstoff im Bereich 1 – 130 bar eingestellt werden, auf Grund des großen Behältervolumens ist der Druckanstieg durch entstehende Abbrandgase vernachlässigbar. Pro Messpunkt werden in der Regel drei Messungen durchgeführt.

Uniaxiale Zugversuche wurden an einer ZWICK ROELL Z010 Universalprüfmaschine mit integrierter Temperierkammer durchgeführt, die Bestimmung der Dehnung erfolgte

parallel zu den Traversendaten auch mit einem „RTSS“ Videoextensiometer der Firma LIMES. Temperierte Proben wurden 24 Stunden vor dem Versuch in einer Klimakammer auf die jeweilige Temperatur gebracht. Sofern nicht anders angegeben, wurde für Auswertungen die Videodehnung herangezogen. Zur Berechnung der Spannung $\sigma_{\text{Engineering}}$ wurden gemessene Kraftwerte durch den für jede Probe per Messchieber bestimmten Ausgangsquerschnitt dividiert. Da sich der Querschnitt der Probe im Verlauf der Messung ändert, wird für die tatsächlich vorherrschende wahre Spannung σ_{true} der folgende Korrekturterm verwendet, der die jeweilige Dehnung ($\varepsilon_{\text{video}}$, in Prozent) beinhaltet:

$$\sigma_{\text{true}} = \sigma_{\text{Engineering}} \cdot (1 + \varepsilon_{\text{video}})$$

Die Geometrie der Prüfkörper ist in Abschnitt 8.4 gezeigt, das gesamte Prüfverfahren (inkl. Korrektur der Spannungswerte) erfolgte analog zur STANAG 4506^[101].

Die **Reib- und Schlagempfindlichkeiten** wurden gemäß der TL-1376-701 III^[102] mit BAM-Reibapparat bzw. BAM-Fallhammer bestimmt.

Die Molmassenverteilung per **GPC** wurde an einem HITACHI L-2350 mit RI-Detektor L-2490 durchgeführt, als Säule wurde eine „PSS SDV kombination low“ für Molmassen von 100 – 60.000 Da verwendet. Die Proben wurden gelöst in Chloroform mit einem Fließgeschwindigkeit von 1 ml/min eluiert.

Untersuchungen zur **Oberflächenanalytik** wurden an einem Force-Tensiometer K-100 der Firma KRÜSS durchgeführt, die Datenauswertung erfolgt durch die Gerätesoftware „Advance 1.10“.

Für **DSC**-Messungen wurde ein METTLER TOLEDO DSC 2+ verwendet, thermogravimetrische Untersuchungen (**TGA**) an einem METTLER TOLEDO TGA/DSC 3+ durchgeführt. Sofern nicht anders angegeben, wurden gelochte Aluminiumoxid-Tiegel und Luft als Spülgas verwendet, die Standard-Heizrate betrug 10 K/min. Datenauswertung erfolgte mit der Software „STARE Excellence“ auf Basis der DIN EN ISO 11357^[103].

Konfokale Ramanspektroskopie wurde mit einem Mikroskop des Typs LabRAM HR Evolution der Firma HORIBA mit DPSS-Nd-YAG-Laser (532 nm), 600 gr/mm Grating und 50x lwd-Objektiv mit CCD-Detektor durchgeführt, die Gerätesteuerung und Auswertung erfolgte mit der Software Labspec 6.

Konventionelle **Raman-Spektren** wurden an einem BRUKER Multiram Raman Sample

Compartment D418 mit Nd-YAG-Laser (1064 nm) und einer LN-Ge Diode als Detektor gemessen.

Infrarot-Spektren wurden an einem PERKIN-ELMER Spectrum One FR-IR mit Universal ATR-Einheit (ZnSe-Diamant) aufgenommen.

Korngrößenverteilungen wurden an einem RETSCH HORIBA LA-950 Laser Particle Size Analyzer vermessen, als Dispergiermittel wurde Heptan verwendet. Die Proben wurden vor der Messung für 60 Sekunden im Ultraschallbad behandelt.

Für die **Massenspektrometrie** wurde ein JEOL MStation JMS 700 mit DEI bzw. FAB-Technologie verwendet.

Elementaranalysen erfolgten mit einem ELEMENTAR Vario EL micro cube.

Für die Messung von ^1H und ^{13}C -NMR Spektren wurden die Geräte Ecclipse 270, Ex 400 oder Eclipse 400 der Firma JEOL verwendet, als Referenz für die chemische Verschiebung in ppm wurde Tetramethylsilan (^1H , ^{13}C) herangezogen.

Aufnahmen für die **optische Mikroskopie** entstanden an einem OLYMPUS BX-53P mit 5x, 10x, 25x bzw. 50x-Objektiv.

Alle verwendeten **Chemikalien und Lösemittel** (SIGMA-ALDRICH, FLUKA, ACROS, TCI CHEMICALS) wurden wie erhalten und ohne besondere Aufreinigung verwendet.

ADN (kristallin, geprillt und jet milled) wurde von EURENCO BOFORS AB, Schweden bezogen.

Literatur

- [101] *NATO Standardization Agreement 4506 - Explosive Materials, Physical/Mechanical Properties Uniaxial Tensile Test, 1st ed., März 2000*
- [102] *Bundesamt für Wehrtechnik und Beschaffung. Technische Lieferbedingungen 1376-701, Untersuchung und Prüfung von Festtreibstoffen und Feststofftreibsätzen, Teil III, März 1997*
- [103] *Deutsches Institut für Normung - DIN EN ISO 11357-1:2017-02 Kunststoffe – Dynamische Differenz-Thermoanalyse (DSC), Februar 2017*

8 Anhang

8.1 Herstellverfahren für typische Composit-Treibstoffe

Die folgende Grafik veranschaulicht einen typischen Herstellprozess für Cast-Cured Composit-Raketentreibstoffe, wie er auch zur maschinellen Herstellung der Proben in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde.

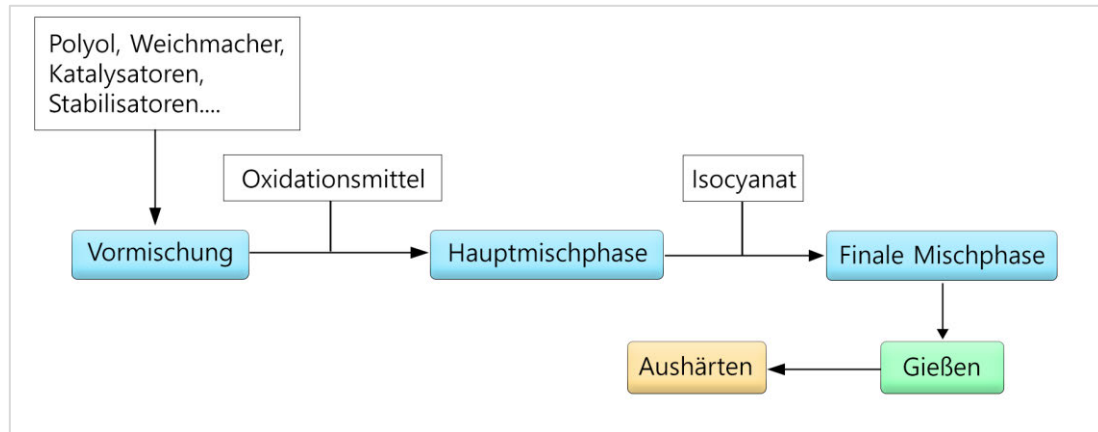


Abbildung 81: Herstellprozess für Composit-Treibstoffe

Zunächst werden Binderpolymere, Weichmacher und weitere Additive wie Aushärtungskatalysatoren, Haftvermittler, ballistische Modifikatoren, Stabilisatoren etc. gemeinsam eingewogen und für ca. eine Stunde homogenisiert (*Vormischung*). Durch Erwärmen der Reaktionsmischung und Anlegen eines Vakuums können die zugegebenen Materialien zusätzlich von leichtflüchtigen Bestandteilen befreit werden. Anschließend wird das Oxidationsmittel portionsweise zugegeben und eingemischt; je nach Rezeptur wird die Zugabe dabei auf zwei bis sechs Teile aufgeteilt und in der Reihenfolge nach Korngröße gestaffelt. Nach jeder Teilzugabe wird dann für ca. 10 bis 15 Minuten kurz gemischt, bevor die nächste Fraktion zugegeben wird. Ist die Gesamtmenge der Füllstoffe zudosiert, wird die Treibstoffmischung für einen längeren Zeitraum (im Kleinversuch zwei Stunden) gründlich geknetet (*Hauptmischphase*). Durch Anlegen von Vakuum kann hierbei vermieden werden, Luft in das Gemisch einzuarbeiten. Als Letzter Schritt wird der Härter zugegeben und unter Vakuum eingemischt (*finale Mischphase*). Der Treibstoff wird nach Mischende in eine entsprechende Form gegossen und für mehrere Tage (typischerweise 7 Tage) bei 60 – 80 °C ausgehärtet. Die Endhärte ist erreicht, wenn der Treibstoff drei Tage in Folge eine konstante Härte auf der Skala nach Shore-A aufweist.

8.2 Diverse Spektren

8.2.1 ^1H -NMR-Spektren der Verbindungen 8 und 9

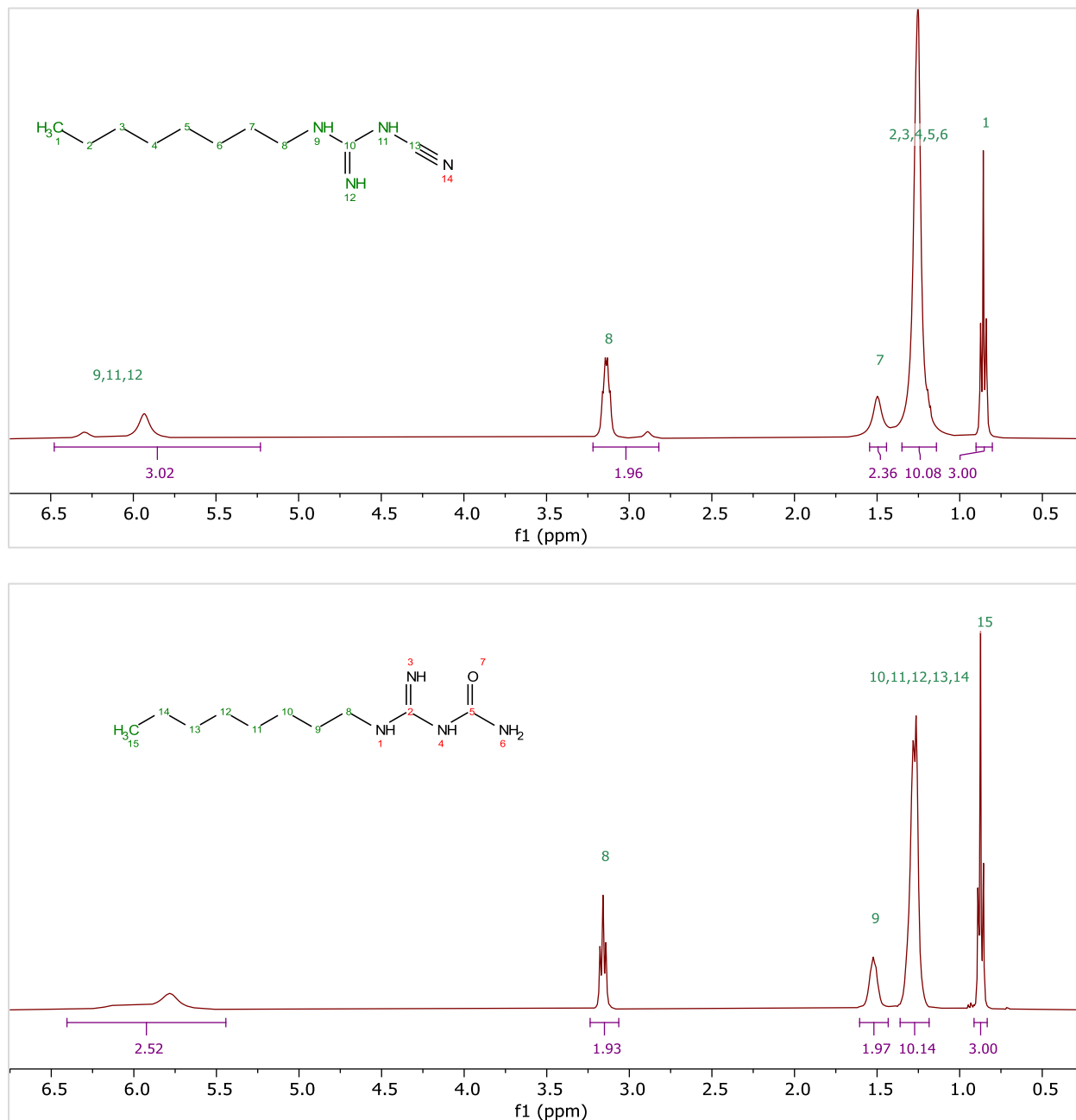


Abbildung 82: NMR-Spektren der Verbindungen 8 (oben) und 9 (unten), aufgenommen in CDCl_3

8.2.2 ^{13}C -NMR-Spektrum aus der Synthese von **11**

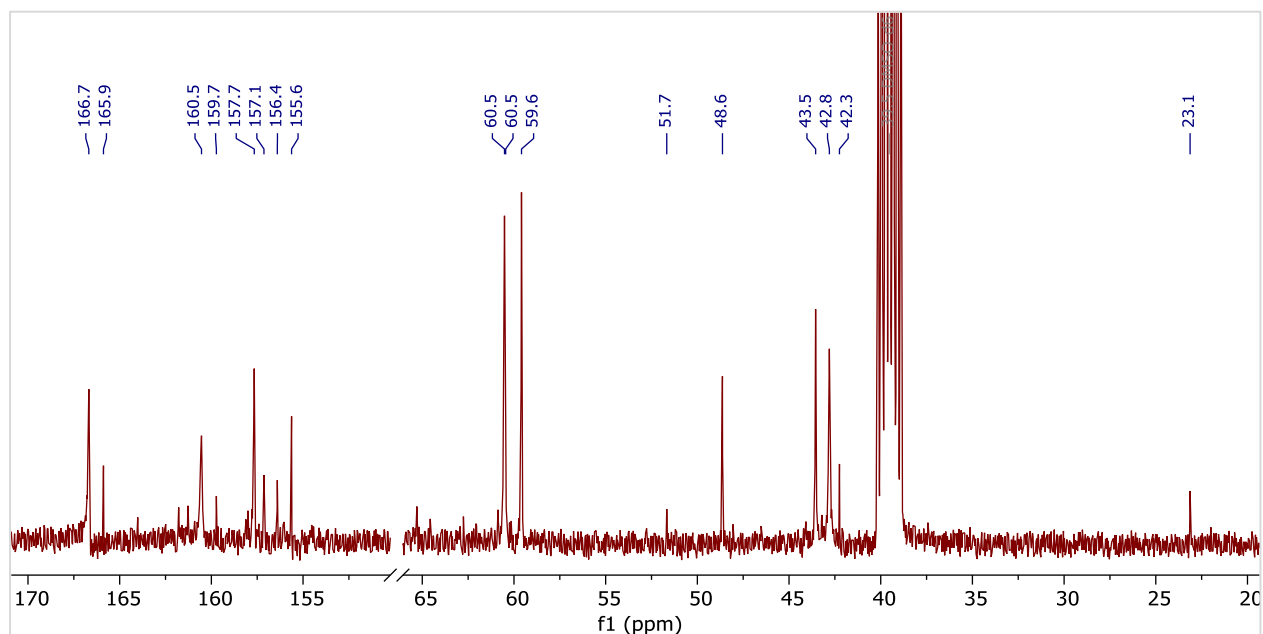
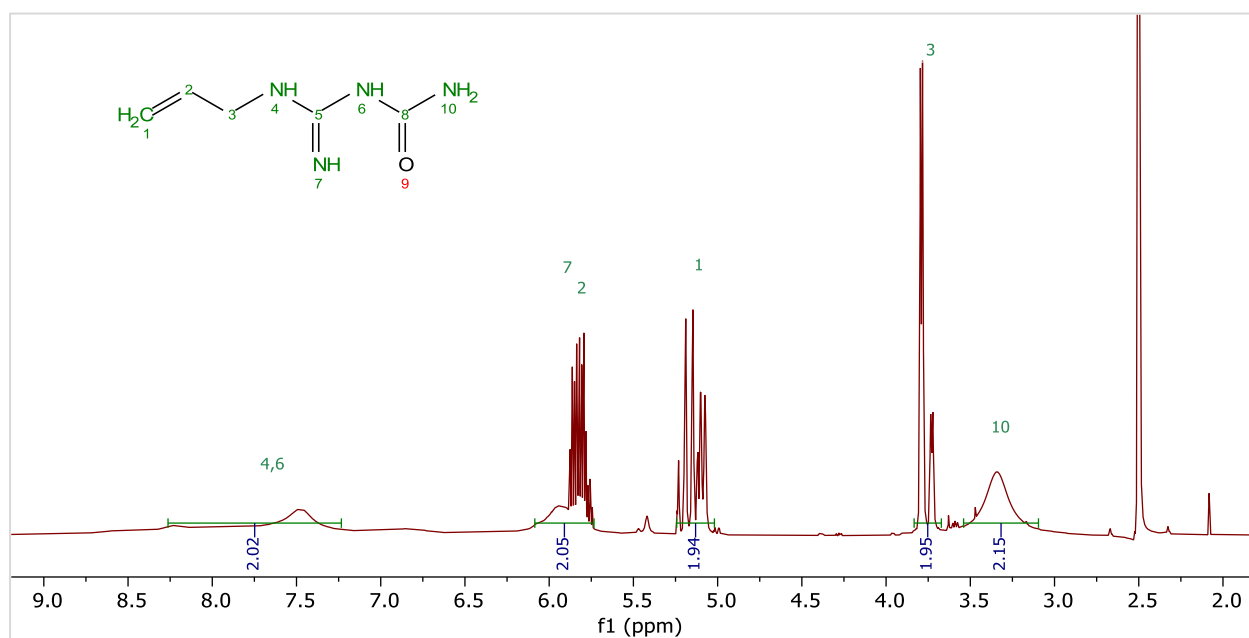


Abbildung 83: ^{13}C -NMR-Spektrum aus dem Syntheseversuch zu **11**, aufgenommen in DMSO-d_6

8.2.3 NMR-Spektren des Allylguanylharnstoffs **15**



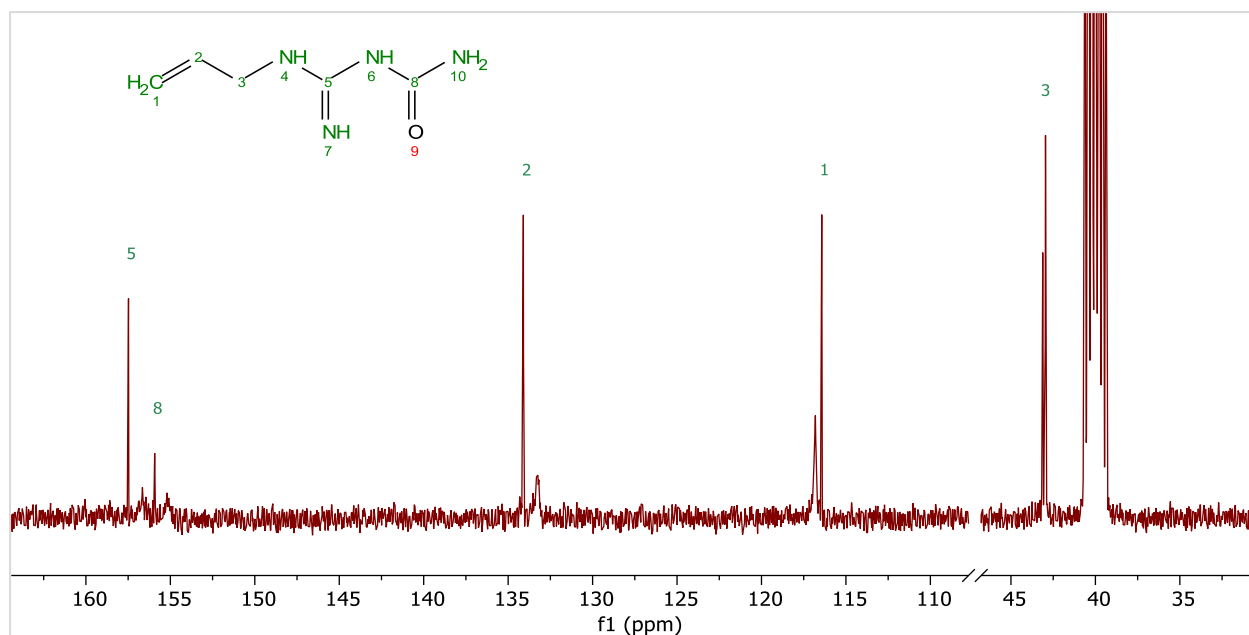


Abbildung 84: ^1H - (oben) und ^{13}C - (unten) Spektrum von Verbindung 15

8.2.4 ^{13}C -NMR Spektren der Synthese von 12 und 13

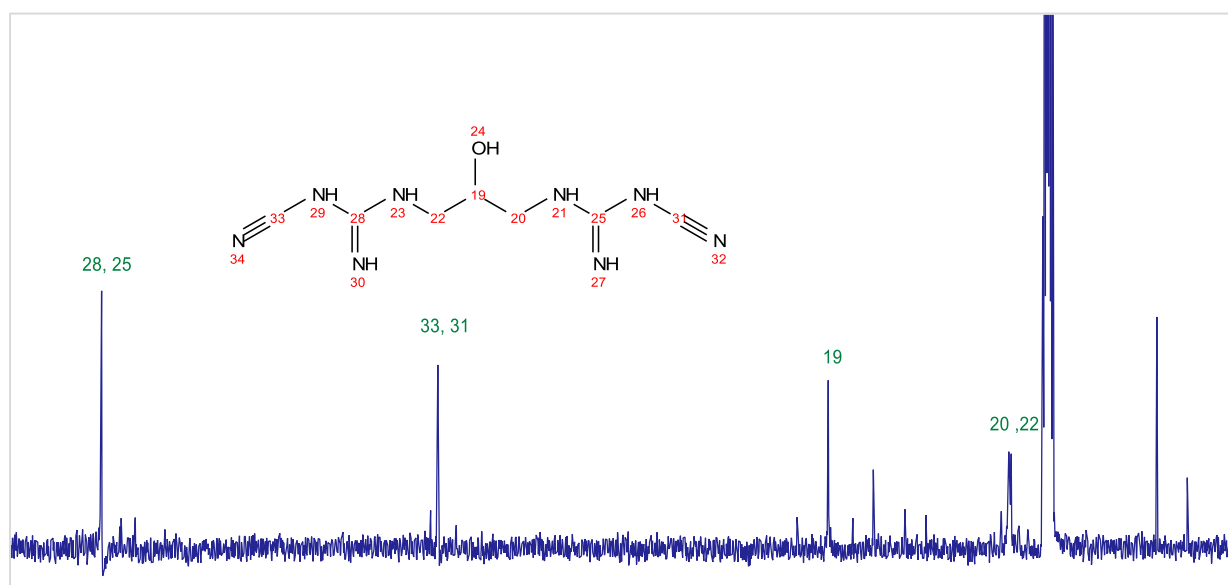


Abbildung 85: ^{13}C -NMR-Spektrum des Syntheseversuchs zu Verbindung 12, aufgenommen in DMSO-d_6

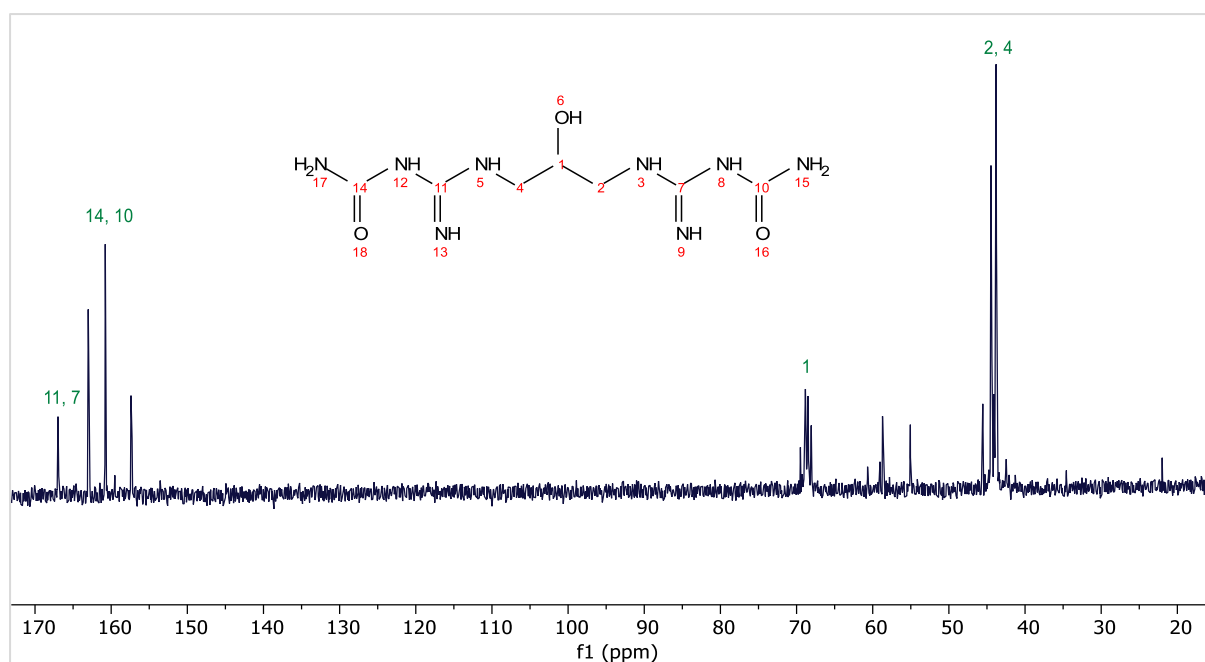
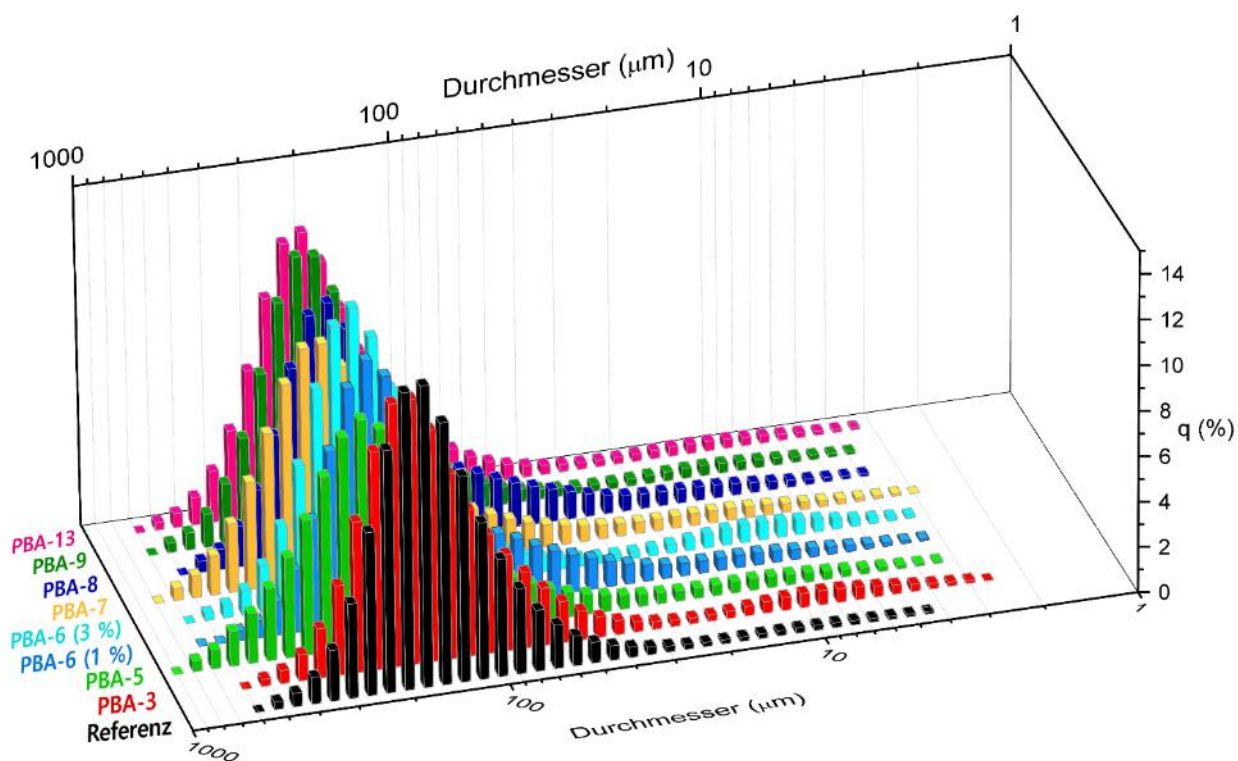


Abbildung 86: ^{13}C -NMR-Spektrum des Syntheseversuchs zu Verbindung 13, aufgenommen in D_2O

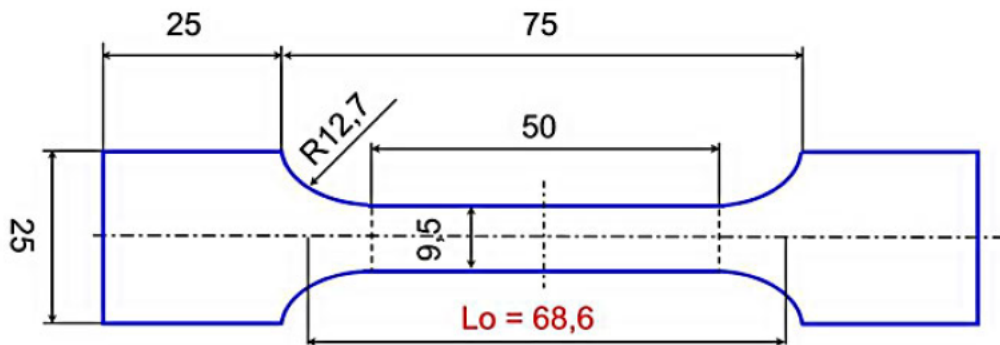
8.3 Korngrößenverteilung beschichteter ADN-Prills



8.4 Geometrie der Zugversuchskörper

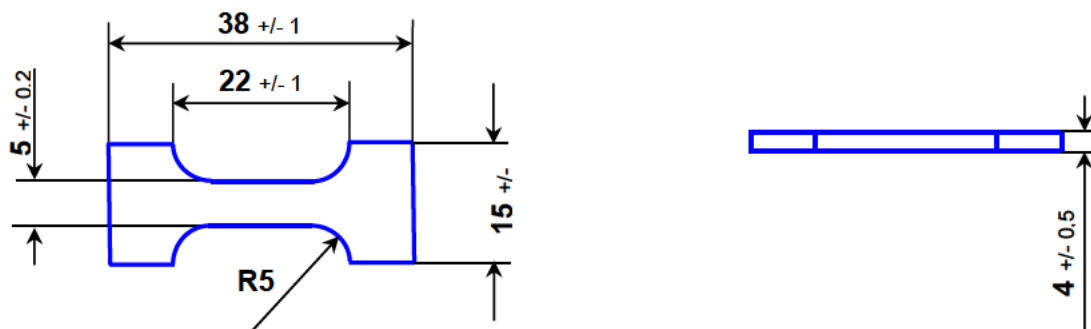
8.4.1 JANNAF

Probenkörper nach STANAG 4506 „Explosive Materials, Physical / Mechanical Properties Uniaxial Tensile Test“. Alle Maße in mm, Probendicke: 12 mm.



8.4.2 Mini-Dog

Alle Maße in mm.



8.5 Eigenschaften der verwendeten Testflüssigkeiten zur Oberflächenanalytik

Quelle für alle Werte ist die Datenbank aus dem „Advance“-Softwarepaket des Herstellers KRÜSS (Version 1.10). Die Werte für selbst hergestellte Testflüssigkeiten finden sich in Tabelle 17, Seite 131.

Tabelle 28: Kennwerte der verwendeten Kontaktwinkel-Testflüssigkeiten

	γ^{ges} [mN/m]	γ^{d} [mN/m]	γ^{p} [mN/m]	ρ [g/cm ³]	η [mPa·s]
1,5-Pentandiol	43,3	27,6	15,7	0,99	140,7
1-Bromnaphthalin	44,6	44,6	0,0	1,50	5,1
1-Decanol	28,5	22,2	6,3	0,83	14,1
1-Octanol	27,6	21,3	6,3	0,82	0,8
1-Propanol	23,7	20,8	2,9	0,80	1,9
Benzylalkohol	39,0	30,3	8,7	1,04	7,1
Diiodmethan	50,8	50,8	0	3,32	2,6
Ethylenglycol	47,7	26,4	21,3	1,11	21,8
Glycerin	63,4	37,0	26,4	1,26	1480
iso-Propanol	23,0	19,5	3,5	0,79	2,0
Methanol	22,0	16,0	6,1	0,79	0,6
n-Heptan	20,1	20,1	0,0	0,68	0,7
THF	27,4	12,4	15,0	0,89	0,5
Wasser	72,8	21,8	51,0	1,00	0,9

8.6 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Untersuchte, kommerzielle Haftvermittler	2
Abbildung 2: 3d-Darstellung aus konfokaler Ramanspektroskopie (links), Polymerhüllen nach Auflösen von ADN (rechts).....	4
Abbildung 3: Zugversuchskurven (oben), Partikelanhaftung ohne und mit Coating (unten)	5
Abbildung 4: Washurn-Benetzungskurven an ADN (links), Kontaktwinkelmessung mit Diiodmethan an ausgehärtetem GAP-Polymer (rechts).....	6
Abbildung 5: Druck (p), Temperatur (T) und Geschwindigkeit (v) der Abbrandprodukte in einem Raketenmotor	9
Abbildung 6: Klassifizierung von chemischen Raketenantrieben.....	13
Abbildung 7: Schematischer Aufbau eines typischen Lenkflugkörpers	16
Abbildung 8: Typische Basispolymere (links) und Härter (rechts) für Composit-Treibstoffe	19
Abbildung 9: Strukturformeln von RDX, HMX und ADN.....	21
Abbildung 10: Aufbau einer Zugprüfmaschine ^[24] und typisches Spannungs-Dehnungs-Diagramm.....	24
Abbildung 11: Typische Haftvermittler für APC- und Nitramin-basierte Composites.....	26
Abbildung 12: Auswirkung von Haftvermittlern auf das mechanische Verhalten von Composit-Treibstoffen	27
Abbildung 13: Organische Syntheseroute zu ADN	31
Abbildung 14: ADN-Synthese aus Nitroharnstoff.....	31
Abbildung 15: ADN-Synthese aus Ammoniak	31
Abbildung 16: Kommerzielle ADN-Synthese	32
Abbildung 17: Rohmaterial (links) und geprilltes ADN (rechts)	34
Abbildung 18: Zugversuchskörper eines ADN-Treibstoffs (links), Detail bei 30 % Dehnung, Zugbelastung horizontal (rechts).....	36
Abbildung 19: Referenztreibstoff am Mischende (links), beim Gießen (mitte), nach Aushärtung (rechts)	44
Abbildung 20: Struktur und postulierte Wirkungsweise ^[46] von Acylaziridinen	45
Abbildung 21: Treibstoffprobe mit HX-868 nach 4 Tagen Härtung. Wertekasten (links) und Teilstück (rechts)	46
Abbildung 22: Treibstoffproben nach Aushärtung. Bezeichnung siehe Tabelle 3.....	48
Abbildung 23: Treibstoffansatz mit HX-878 nach ADN-Zugabe.....	49
Abbildung 24: Blasenbildung beim Einsatz von HX-880 (erster Ansatz links, zweiter Ansatz rechts).....	51
Abbildung 25: ¹ H-NMR-Spektrum von 3 , aufgenommen in DMSO-d ⁶	52
Abbildung 26: Zugversuchskurven der Treibstoffe mit kommerziellen Haftvermittlern.....	54
Abbildung 27: Synthese von Hydroxyethyl-5,5-Dimethylhydantoin.....	56
Abbildung 28: ¹ H-NMR Spektrum von 4a/b	57
Abbildung 29: Synthese der Oxiranderivate 5a , 5b und 6	58
Abbildung 30: ¹³ C-NMR-Spektrum der Synthese von 5a / 5b	58
Abbildung 31: Literaturbekanntes Syntheschema für Alkylcyanoguanidine und die entsprechenden Guanylharnstoffe	60
Abbildung 32: Synthetisierte Guanylharnstoffderivate und Vorstufen	60
Abbildung 33: ¹³ C-NMR-Spektrum von 8	61
Abbildung 34: ¹³ C-NMR-Spektren von 9	62
Abbildung 35: ATR FT-IR-Spektren von 8 und 9	63
Abbildung 36: ¹³ C-NMR-Spektrum von 10	64

Abbildung 37: Diguanylharnstoff 13 und Vorstufe 12	65
Abbildung 38: Lichtmikroskop- und REM-Aufnahmen von ADN Prills vor (links) und nach (rechts) Coating mit 9	66
Abbildung 39: FT-IR Spektren von beschichteten und unbeschichteten ADN-Prills.....	67
Abbildung 40: Zugversuch an Treibstoff mit beschichtetem ADN.....	68
Abbildung 41: Zugversuchskurven der Treibstoffe mit PBA-1 und PBA-2	76
Abbildung 42: Syntheserouten zu Polyallylguanylharnstoff (17).....	78
Abbildung 43: Struktur der Radikalstarter AIBN und V-50	78
Abbildung 44: Vergleich der IR-Spektren in der Synthese von 16	79
Abbildung 45: Reaktionsschema von GAP zum Polyguanylharnstoff 20	79
Abbildung 46: FT-IR-Spektren von 18 und 19	80
.....	85
Abbildung 48: optische Mikroskopie diverser beschichteter Partikel.....	88
Abbildung 49: Mikroskopaufnahmen aus Auflösungsversuchen (3 % PBA-6 Coating). Links: einzelner Partikel zwei Sekunden nach Aufbringen von Wasser, Rechts: verbleibende Polymerhüllen.....	89
Abbildung 50: REM-Aufnahmen von unbeschichtetem (links) und mit 1 % PBA-5 beschichtetem Partikel (rechts)	89
Abbildung 51: Bild aus optischem Mikroskop mit überlagertem Aufnahmeraster (links). Dreidimensionale Darstellung des vermessenen Volumenkörpers (rechts).	91
Abbildung 52: Raman-Spektren von den Reinstoffen ADN und PBA-6. Farbliche Markierungen kennzeichnen die Spektralbereiche, die als Indikator für das Raman-Mapping verwendet wurden	91
Abbildung 53: Schnittbilder aus Raman-Mapping eines beschichteten ADN-Partikels. Links: Ausgangskörper und Schnitt in y,z-Ebene. Rechts: Schnittebenen in x,y-Ebene mit markierten Messpunkten aus Detailstudie.	92
Abbildung 54: Spektren aus Raman-Mapping von gecootetem ADN-Partikel. A, B, C und D bezeichnen die in Abbildung 53 gezeigten Messpunkte von aussen (A) nach innen (D).	93
Abbildung 55: Detailaufnahme vom Teilstück einer getrockneten Polymerhülle von PBA-6 (3 %).....	94
Abbildung 56: DSC-Kurven der beschichteten ADN-Prills	96
Abbildung 57: TGA-Kurven der beschichteten ADN-Prills.....	97
Abbildung 58: Handversuche mit beschichteten ADN-Prills a) Schlechte Benetzbarkeit mit PBA-3 b) Proben in Silikonform c) fertiger Treibstoffblock d) 4 mm-Scheibe und Zugversuchskörper	100
Abbildung 59: Zugversuchskurven aus Handversuchen mit beschichteten ADN-Prills	101
Abbildung 60: Maschinelle Treibstoffherstellung. a) Detail der eingesetzten Duplex-Knetschaufeln b) Treibstoff am Mischende c) Fertig ausgehärteter Treibstoffblock d) Blasenbildung bei Treibstoff mit PBA-9-Coating.....	104
Abbildung 61: Repräsentative Messkurven aus Zugversuchen von maschinell hergestellten Treibstoffen mit beschichteten ADN-Prills. Die dargestellten Kurven entsprechen einem von mehreren Versuchen, statistisch ausgewertete Daten aus allen Versuchen sind in Tabelle 12 aufgeführt.	106
Abbildung 62: Optische Mikroskopie der Hauptschadenszonen im Zugversuch bei einer Dehnung von ■ %, Zugrichtung horizontal, Temperatur 20 °C. a) Referenztreibstoff ohne Coating. b) Treibstoff mit ADN-Prills, PBA-7-Coating. c) Detailansicht von Aufnahme b)	108
Abbildung 63: Detailaufnahme aus Zugversuchskörpern ohne Coating (oben) und mit PBA-7 (unten). In rot ist der Bereich eingezeichnet, in dem Schäden zu beobachten sind.....	109
Abbildung 64: REM-Aufnahmen der Treibstoffoberflächen mit unbeschichtetem ADN (links) und ADN-Prills mit PBA-13-Beschichtung (rechts).....	111
Abbildung 65: TGA-Kurven der maschinell hergestellten Treibstoffe	114

8 Anhang

Abbildung 66: Einzelbilder aus Abbrandmessung des Referenztreibstoffs bei \blacksquare bar in der optischen Bombe zu verschiedenen Zeitpunkten, in grün ist die Position der Flammenfront markiert.	115
Abbildung 67: Abbrandraten der untersuchten Treibstoffe in doppelt-logarithmischer Auftragung	116
Abbildung 68: Grenzflächenspannung und Kontaktwinkel zwischen flüssiger und fester Phase	121
Abbildung 69: Messaufbau (links) und Beispielfoto aus der Messkampagne (rechts)	124
Abbildung 70: OWRK-Plot der Tropfenkonturanalyse	125
Abbildung 71: Prinzipieller Washburn-Versuchsaufbau (links), typische Messkurve (rechts)	128
Abbildung 72: Versuchsaufbau Force-Tensiometer K100. Links: Probengefäß mit Filterpapier am Boden. Mitte: Gesamt-Setup. Rechts: Benetzung des Pulverbetts während der Messung.	129
Abbildung 73: Prinzip der Plattenmethode nach Wilhelmy ^[90]	130
Abbildung 74: Messkurven der Untersuchung von kristallinem ADN. Links: Benetzung mit n-Heptan zur Bestimmung der Kapillarkonstante. Rechts: Messreihen mit verschiedenen Testflüssigkeiten	132
Abbildung 75: OWRK-Plot der Washburn-Kontaktwinkelmessungen an kristallinem ADN	134
Abbildung 76: Washburn-Benetzungskurve von beschichteten ADN-Prills (PBA-7) mit VE-Wasser als Testflüssigkeit	138
Abbildung 77: Freie Oberflächenenergien der beschichteten ADN-Prills	140
Abbildung 78: Kontaktwinkel an Binderpolymeren, Screenshot aus Gerätesoftware	143
Abbildung 79: Vergleich der Benetzungsenthalpien verschiedener ADN Prills mit GAP und HTPB	145
Abbildung 80: Schema des Versuchsaufbaus "optische Bombe"	149
Abbildung 81: Herstellprozess für Composit-Treibstoffe	153
Abbildung 82: NMR-Spektren der Verbindungen 8 (oben) und 9 (unten), aufgenommen in CDCl_3	154
Abbildung 83: ^{13}C -NMR-Spektrum aus dem Syntheserversuch zu 11 , aufgenommen in DMSO-d_6	155
Abbildung 84: ^1H - (oben) und ^{13}C - (unten) Spektrum von Verbindung 15	156
Abbildung 85: ^{13}C -NMR-Spektrum des Syntheserversuchs zu Verbindung 12, aufgenommen in DMSO-d_6	156
Abbildung 86: ^{13}C -NMR-Spektrum des Syntheserversuchs zu Verbindung 13, aufgenommen in D_2O	157

8.7 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Vergleich gängiger Oxidationsmittel in Composit-Treibstoffen*	22
Tabelle 2: Rezeptur der Basisformulierung	43
Tabelle 3: Probenprogramm zur Unverträglichkeit von HX-868	47
Tabelle 4: Mechanische Eigenschaften der Treibstoffe mit kommerziellen Haftvermittlern	53
Tabelle 5: Zusammensetzung klassischer NPBA's	75
Tabelle 6: Mechanische Eigenschaften der Treibstoffe mit PBA-1 und PBA-2	76
Tabelle 7: Korngrößenverteilung der beschichteten ADN-Prills aus Laserdiffraktometrie	87
Tabelle 8: Kenndaten aus DSC- und TGA-Experimenten	95
Tabelle 9: Reib- und Schlagempfindlichkeit beschichteter ADN-Prills	98
Tabelle 10: Zusammensetzung der Treibstoffmischung für Handversuche	99
Tabelle 11: Versuchsmatrix für maschinell hergestellte Treibstoffe	102
Tabelle 12: Mechanische Eigenschaften maschinell hergestellter Treibstoffe mit beschichtetem ADN	106
Tabelle 13: Zündtemperatur und Sensitivitäten der Treibstoffe mit beschichteten ADN-Prills	113
Tabelle 14: Ballistische Kenngrößen der untersuchten Treibstoffe	115
Tabelle 15: Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen aus Tropfenkonturanalyse	125
Tabelle 16: Freie Oberflächenenergie von ADN-Presslingen	126
Tabelle 17: Eigenschaften gesättigter Lösung von ADN*	131
Tabelle 18: Kapillaritätskonstante und Benetzungswinkel von kristallinem und geprilltem ADN	133
Tabelle 19: Berechnete freie Oberflächenenergie von ADN	135
Tabelle 20: Freie Oberflächenenergie verschiedener energetischer Materialien	137
Tabelle 21: Kontaktwinkel an beschichteten ADN-Prills aus Washburn-Messungen	139
Tabelle 22: Freie Oberflächenenergie nach OWRK von beschichteten ADN-Prills	139
Tabelle 23: Oberflächenspannung flüssiger Binderpolymere	141
Tabelle 24: Zusammensetzung der verwendeten Gumstocks	142
Tabelle 25: Freie Oberflächenenergie der Binder-Gumstocks	143
Tabelle 26: Benetzungsenthalpie ΔG_i für diverse ADN/Binder-Kombinationen	145
Tabelle 27: Adhäsionsarbeit und Grenzflächenspannung zwischen ADN-Prills und Gumstocks	146
Tabelle 28: Kennwerte der verwendeten Kontaktwinkel-Testflüssigkeiten	159

8.8 Abkürzungen und Symbole

ADN	Ammoniumdinitramid
APC	Ammoniumperchlorat
BAM	Bundesanstalt für Materialprüfung
br	broad
C	Kapillarkonstante
CTPB	Carboxyterminiertes Polybutadien
d	Dublett
D	Polydispersität
DIE	Desorption electrospray ionization
DMA	Dynamisch-mechanische Analyse
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
FAB	Fast Atom Bombardment
FS	Friction Sensitivity (Reibempfindlichkeit)
FT-IR	Fourier-Transform Infrarot Spektroskopie
GAP	Glycidylazidpolymer
GPC	Gelpermetationschromatographie
HMX	Cyclotetramethylenetetranitramin
HTPB	Hydroxylterminiertes Polybutadien
Hz	Hertz
IS	Impact Sensitivity (Schlagempfindlichkeit)
J	Joule
[M] ⁺	Molekülpeak (in der Massenspektrometrie)
m	Multiplett
M _n	Zahlenmittel der Molmassenverteilung
M _w	Gewichtsmittel der Molmassenverteilung
MS	Massenspektrometrie
N	Newton
n	Druckexponent (Ballistik)
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PBAN	Polybutadien-acrylnitril

ppm	Parts per Million
RAFT	Reversible addition-fragmentation chain transfer
RDX	Cyclotrimethylentrinitramin
rt	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
t	Triplett (NMR)
T _{dec}	Zersetzungstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
W _A	Work of Adhesion
$\gamma_{1,2}$	Grenzflächenspannung zw. Phase 1 und 2
γ^d	Dispersiver Anteil der Oberflächenspannung
γ^{ges}	Gesamt-Oberflächenspannung
γ^p	Polarer Anteil der Oberflächenspannung
δ	Chemische Verschiebung (NMR)
ε	Dehnung (Zugversuch)
ε bei σ_{max}	Dehnung bei maximaler Spannung (Zugversuch)
η	Viskosität
θ	Kontaktwinkel
ρ	Dichte
σ	Spannung (Zugversuch)
σ_{max}	Maximale Spannung (Zugversuch)